



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Susumu KANZAKI, et al.

Appln. No.: 10/087,810

Group Art Unit: 1713

Confirmation No.: 2976

Examiner: PENDING

Filed: March 05, 2002

For: POLYPROPYLENE-BASED RESIN COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCING
THE SAME, AND INJECTION MOLDED ARTICLE

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to
acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

J. Frank Osha
Registration No. 24,625

SUGHRUE MION, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japan 2001-063020

Date: June 3, 2002



日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

S. KANZAKI et al.

10/087,810

Filed 3/5/02

Q68760

10f1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2001年 3月 7日

出願番号
Application Number:

特願2001-063020

[ST.10/C]:

[JP2001-063020]

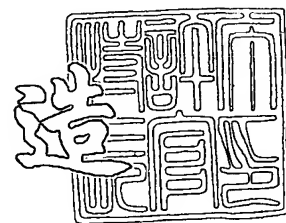
出願人
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2002年 1月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3113186

【書類名】 特許願

【整理番号】 P152604

【提出日】 平成13年 3月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 23/10

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 神崎 進

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 辻 光慈

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 若松 和気

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000



特 2 0 0 1 - 0 6 3 0 2 0

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂組成物、その製造方法及びそれからなる射出成形体

【特許請求の範囲】

【請求項1】

極限粘度 $[\eta]^{A1}$ が 5 dl/g 以上であり、示差走査熱量計 (DSC) による昇温サーモグラムの融解温度ピーク T_m^{A1} が $130 \sim 160^\circ\text{C}$ であるプロピレンを主体とする単量体を重合して得られるプロピレン系重合体成分 (A1) 0.5～10重量%と極限粘度 $[\eta]^{A2}$ が 5 dl/g 未満であるプロピレンを主体とする単量体を重合して得られるプロピレン系重合体成分 (A2) 90～99.5重量%からなることを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項2】

プロピレン系重合体成分 (A2) が、極限粘度 $[\eta]_p^B$ が 1.5 dl/g 以下であるプロピレン重合体成分 (B) 50～94.5重量%と極限粘度 $[\eta]_{EP}^C$ が 8 dl/g 以下でありエチレン含有量が20～70重量%であるプロピレンーエチレンランダム共重合体成分 (C) 5～40重量%からなることを特徴とする請求項1記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項3】

プロピレン系重合体成分 (A2) が、プロピレンーエチレンブロック共重合体 (i) 又は前記プロピレンーエチレンブロック共重合体 (i) とプロピレン重合体 (ii) との混合物 (iii) から選ばれた、極限粘度 $[\eta]_p^B$ が 1.5 dl/g 以下であるプロピレン重合体成分 (B) と極限粘度 $[\eta]_{EP}^C$ が 8 dl/g 以下でありエチレン含有量が20～70重量%であるプロピレンーエチレンランダム共重合体成分 (C) から構成されるポリプロピレン系樹脂 (D) であることを特徴とする請求項1記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項4】

プロピレン系重合体成分 (A1) が0.52～9.8重量%であり、プロピレン系重合体成分 (A2) がプロピレン重合体成分 (B) 0.78～4.2重量%およびポリプロピレン系樹脂 (D) 98.7～86重量%からなることを特徴と

する請求項 1 または 3 のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 5】

プロピレン系重合体成分 (A 1) の極限粘度 $[\eta]^{A1}$ が $6 \sim 9 \text{ dl/g}$ であり、示差走査熱量計 (DSC) による昇温サーモグラムの融解温度ピーク T_m^{A1} が $135 \sim 155^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項 1 記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 6】

プロピレン系重合体部分 (A 1) が、エチレン含量が $1 \sim 7$ 重量%であるプロピレンとエチレンのランダム共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 7】

プロピレン重合体成分 (B) の極限粘度 $[\eta]_p^B$ が $0.7 \sim 1.5 \text{ dl/g}$ であり、プロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) の極限粘度 $[\eta]_{EP}^C$ が $1.5 \sim 4 \text{ dl/g}$ であることを特徴とする請求項 2 または 3 のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 8】

ポリプロピレン系樹脂組成物のメルトフローレート (MFR) が $5 \sim 150 \text{ g/10分}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 9】

ポリプロピレン系樹脂組成物の GPC で測定した分子量分布 Q 値 (M_w/M_n) が 1.0 未満であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 10】

ポリプロピレン系樹脂組成物のダイスウェル (D. S.) が 1.6 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 11】

請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂組成物 35 ～ 88 重

量%、プロピレン単独重合体（F）0～20重量%、エラストマー（G）10～35重量%、無機充填剤（H）2～30重量%からなることを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項12】

請求項1～11のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂組成物からなることを特徴とする射出成形体。

【請求項13】

ポリプロピレン系樹脂（D）98.7～86重量%と、プロピレン系重合体成分（A1）40～70重量%およびプロピレン重合体成分（B）60～30重量%からなるプロピレン系重合体組成物（E）1.3～1.4重量%を混合することを特徴とする請求項4記載のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリプロピレン系樹脂組成物、その製造方法及びそれからなる射出成形体に関するものである。さらに詳細には、成形体にした場合、フローマークの発生が起こりにくく、即ち、ダイスウェルが高く、ブツの発生が少ない等の外観に優れ、かつ剛性と靱性のバランスに優れるポリプロピレン系樹脂組成物、その製造方法及びそれからなる射出成形体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリプロピレン系樹脂組成物は、剛性や耐衝撃性等に優れる材料であり、自動車内外装材や電気部品箱体等の成形体として、広範な用途に利用されている。そのポリプロピレン系樹脂組成物の中でも、プロピレンーエチレンブロック共重合体からなるポリプロピレン系樹脂組成物、例えば、プロピレンーエチレンブロック共重合体とプロピレン単独重合体、または、異なる2種類以上のプロピレンーエチレンブロック共重合体からなるポリプロピレン系樹脂組成物が、剛性や耐衝撃性等に優れ、好適に使用されることは、従来から良く知られている。

【0003】

例えば、特開平7-157626号公報には、多段重合により得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体とポリオレフィン系ゴムとを含む熱可塑性樹脂組成物が記載されている。プロピレン-エチレンブロック共重合体としては、プロピレン-エチレンランダム共重合相のエチレン含有量が5~50重量%であり、その共重合相の極限粘度が4.0~8.0 dl/gであるプロピレン-エチレンブロック共重合体とエチレン含有量が50重量%を超え98重量%以下であり、極限粘度が2.0 dl/g以上4.0 dl/g未満であるプロピレン-エチレンブロック共重合体からなるものが用いられており、そして、極めて延性の大きい熱可塑性樹脂組成物が得られることが記載されている。

【0004】

特開平7-157627号公報には、多段重合により得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体とポリオレフィン系ゴムとを含む熱可塑性樹脂組成物が記載されている。プロピレン-エチレンブロック共重合体としては、プロピレン-エチレンランダム共重合相の極限粘度が4.0~8.0 dl/gであるブロック共重合体と極限粘度が2.0 dl/g以上4.0 dl/g未満であるブロック共重合体（但し、プロピレン-エチレンランダム共重合相の極限粘度が4.0~8.0 dl/gであり、その共重合相のエチレン含有量が5~50重量%であるプロピレン-エチレンブロック共重合体、および、極限粘度が2.0 dl/g以上4.0 dl/g未満であり、エチレン含有量が50重量%を超え98重量%以下であるプロピレン-エチレンブロック共重合体を除く）からなるものが用いられており、そして、極めて延性の大きい熱可塑性樹脂組成物が得られることが記載されている。

【0005】

また、特開平7-233305号公報には、ポリプロピレン、無機ファイラー、炭素数が15~20で構成される脂肪酸と亜鉛の金属石鹸からなる向上したメルトインデックスを有するポリプロピレン樹脂組成物が記載されている。ポリプロピレンとしては、プロピレンとエチレンの共重合部の $[\eta]$ が2~6 dl/gである共重合部と7~15 dl/gである共重合部を含むブロック共重合体が記載され、好ましい態様としては、少なくとも2種類のブロック共重合体からなるも

のが記載されている。そして、衝撃強さ、剛性、耐熱性等の低下が実用上問題無く、流動性を改良し、薄肉化された成形品を製造するに適し、ペレット化による黄、ピンクへの変色、金型の表面、射出成形品表面への浮き出し物が少ないポリプロピレン樹脂組成物が得られることが記載されている。

【0006】

ところで、近年、剛性や耐衝撃性等に優れることから好適に使用されるプロピレン-エチレンブロック共重合体は、製造工程が簡便であり、低価格で製造できる連続式の気相法により製造されるようになってきた。ところが、一般に、気相法で製造されるプロピレン-エチレンブロック共重合体は、そのプロピレン-エチレンランダム共重合部分の極限粘度を高く設定すると、ブツが発生し、成形体の外観が悪くなるという問題を有している。

【0007】

このような外観の問題を解決する方法としては、例えば、特開平7-286075号公報には、連続重合法で製造された23℃n-デカン可溶成分含有量が0～15重量%未満であり、かつこの23℃n-デカン可溶成分が、エチレンから誘導される構成単位を30～60モル%の量で含有し、極限粘度 $[\eta]$ が3～7 dl/gであるプロピレン重合体とバッチ式溶媒重合法又は連続式溶媒重合法で製造された23℃n-デカン可溶成分含有量が15～40重量%であり、かつこの23℃n-デカン可溶成分が、エチレンから誘導される構成単位を30～60モル%の量で含有し、極限粘度 $[\eta]$ が5～12 dl/gであるプロピレンブロック共重合体からなるプロピレン重合体組成物が記載されており、剛性及び耐衝撃性に優れ、外観にブツを発生することなく成形物を形成することができるようなプロピレン重合体組成物が得られることが記載されているが、ブツの発生については、さらなる改良が望まれていた。

【0008】

一方、WO98/54233号公報には、極限粘度 $[\eta]$ が9～13 dl/gの高分子量ポリプロピレン含有量が15～30重量%であり、 M_w/M_n で示される分子量分布が20以上で、かつ M_z/M_w で示される分子量分布が7以上であり、射出成形品を成形した場合、この射出成形品の表面に形成されるスキン層

の厚みが300 μm 以上であるポリプロピレン樹脂組成物が記載されており、軽量で、剛性および耐熱性が著しく高く、かつ成形時の流動性もよく加工性に優れたポリプロピレン樹脂組成物を提供できることが記載されている。

【0009】

しかし、射出成形品の表面に形成されるスキン層の厚みが増加すると、破断伸度（引っ張り伸び）、即ち、靱性が低下することが、例えば、Plastics Age、5月号、1980年、第93頁、図2、27に記載されており、上記WO98/54233号公報に記載されているポリプロピレン樹脂組成物については、剛性と靱性のバランスの改良が望まれていた。

【0010】

また、特開2000-226478号公報には、極限粘度 $[\eta]$ が6~11 dl/gの高分子量ポリプロピレンと極限粘度 $[\eta]$ が0.6~1.6 dl/gの低分子量ポリプロピレンとを含み、 M_w/M_n で示される分子量分布が8以上であるポリプロピレン樹脂組成物が記載され、軽量で、剛性および耐熱性が著しく高く、しかも耐傷付性に優れ、かつ成形時の流動性もよく、成形時に割れが発生しない成形性に優れたポリプロピレン樹脂組成物を提供できることが記載されている。しかし、上記特開2000-226478号公報の実施例に記載されているポリプロピレン樹脂組成物の破断点伸びは8~16%であり、剛性と靱性のバランスの改良が望まれていた。

【0011】

上述したとおり、成形体にした場合に、成形体の表面にフローマークが発生しにくく、即ち、ダイスウェルが高く、かつブツの発生も実用上問題がないほどに優れた外観特性を有し、かつ剛性と靱性のバランスに優れたポリプロピレン系樹脂組成物の開発が望まれていた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、成形体にした場合、フローマークの発生が起こりにくく、即ち、ダイスウェルが高く、ブツの発生が少ない等の外観に優れ、かつ剛性と靱性のバランスに優れたポリプロピレン系樹脂組成物、その製造方法およびそれから

なる射出成形体を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる実状に鑑み、鋭意検討した結果、極限粘度が特定の範囲であり、示差走査熱量計（DSC）による昇温サーモグラムの融解温度ピークが特定の範囲であり、含有量が一定範囲であるプロピレンを主体とする単量体を重合して得られるプロピレン系重合体成分と極限粘度が特定の範囲であり、含有量が一定範囲であるプロピレンを主体とする単量体を重合して得られるプロピレン系重合体成分からなるポリプロピレン系樹脂組成物、その製造方法およびそれからなる射出成形体が上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0014】

すなわち、本発明は、

極限粘度 $[\eta]^{A1}$ が 5 dl/g 以上であり、示差走査熱量計（DSC）による昇温サーモグラムの融解温度ピーク T_m^{A1} が $130 \sim 160^\circ\text{C}$ であるプロピレンを主体とする単量体を重合して得られるプロピレン系重合体成分（A1）0.5～10重量%と極限粘度 $[\eta]^{A2}$ が 5 dl/g 未満であるプロピレンを主体とする単量体を重合して得られるプロピレン系重合体成分（A2）90～99.5重量%からなるポリプロピレン系樹脂組成物、その製造方法およびそれからなる射出成形体に係るものである。

以下、本発明について詳細に説明する。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明で用いられるプロピレン系重合体成分（A1）は、プロピレンを主体とする単量体を重合して得られるプロピレン系重合体であり、例えば、プロピレンを単独重合して得られるプロピレン単独重合体、プロピレンとエチレンを共重合して得られるプロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレンと炭素原子数4～12の α -オレフィンを共重合して得られるプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体等が挙げられ、好ましくはプロピレン-エチレンランダム共重合

体である。

【0016】

プロピレン-エチレンランダム共重合体のエチレン含有量は、通常、0.5～8重量%であり、好ましくは1～7重量%である。

【0017】

プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体で用いられる炭素原子数4～12の α -オレフィンとしては、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、デセン-1等が挙げられ、好ましくはブテン-1である。

α -オレフィンの含有量は、通常、1～20重量%であり、好ましくは2～15重量%である。

【0018】

プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体としては、例えば、プロピレン-ブテン-1ランダム共重合体、プロピレン-ヘキセン-1ランダム共重合体等が挙げられ、好ましくはプロピレン-ブテン-1ランダム共重合体である。

【0019】

本発明で用いられるプロピレン系重合体成分(A1)の極限粘度 $[\eta]^{A1}$ は5 dl/g以上であり、好ましくは6 dl/g以上であり、成分(A1)の分散性の観点から、さらに好ましくは6～9 dl/gである。極限粘度 $[\eta]^{A1}$ が5 dl/g未満の場合、高いダイスウェルが得られず、フローマークが不充分である場合がある。

【0020】

本発明で用いられるプロピレン系重合体成分(A1)の示差走査熱量計(DSC)による昇温サーモグラムの融解温度ピーク T_m^{A1} は130～160℃であり、好ましくは135～155℃である。 T_m^{A1} が130℃未満の場合、高い剛性が得られないことがあり、160℃を超えた場合、十分な引っ張り伸び特性が得られなかったり、成分(A1)の分散が不十分であるために、ブツが多く発生したりすることがある。

【0021】

本発明で用いられるプロピレン系重合体成分 (A2) は、プロピレンを主体とする単量体を重合して得られるプロピレン系重合体であり、具体的には、前述のプロピレン系重合体成分 (A1) と同様に、プロピレンを単独重合して得られるプロピレン単独重合体、プロピレンとエチレンを共重合して得られるプロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレンと炭素原子数 4~12 の α -オレフィンとを共重合して得られるプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体等が挙げられ、炭素原子数 4~12 の α -オレフィンとしても、前述と同様のものが挙げられる。

本発明で用いられるプロピレン系重合体成分 (A2) の極限粘度 $[\eta]^{A2}$ は 5 dl/g 未満である。

【0022】

本発明で用いられるプロピレン系重合体成分 (A1) の含量は 0.5~10 重量%であり、好ましくは 1~7 重量%である。即ち、プロピレン系重合体成分 (A2) の含量は 90~99.5 重量%であり、好ましくは 93~99 重量%である。

【0023】

プロピレン系重合体成分 (A1) の含量が 0.5 重量%未満の場合 (即ち、プロピレン系重合体成分 (A2) の含量が 99.5 重量%を超えた場合)、高いダイスウェルが得られず、フローマークが不十分である場合があり、プロピレン系重合体成分 (A1) の含量が 10 重量%を超えた場合 (即ち、プロピレン系重合体成分 (A2) の含量が 90 重量%未満の場合)、ポリプロピレン樹脂組成物のメルトフローレート (MFR) が低下し、流動性が低下することがある。

【0024】

本発明で用いられるプロピレン系重合体成分 (A2) としては、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物の剛性と靱性のバランスの観点から、好ましくは、極限粘度 $[\eta]_p^B$ が 1.5 dl/g 以下であるプロピレン重合体成分 (B) と極限粘度 $[\eta]_{EP}^C$ が 8 dl/g 以下でありエチレン含有量が 20~70 重量%であるプロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) からなるもの (A2-1)、プロピレン-エチレンブロック共重合体 (i) 又は前記プロピレン-エチレン

ロック共重合体 (i) とプロピレン重合体 (ii) との混合物 (iii) から選ばれた、極限粘度 $[\eta]_p^B$ が 1.5 dl/g 以下であるプロピレン重合体成分 (B) と極限粘度 $[\eta]_{EP}^C$ が 8 dl/g 以下でありエチレン含有量が $20 \sim 70$ 重量%であるプロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) から構成されるポリプロピレン系樹脂 (D) (A2-2)、または、プロピレン重合体成分 (B) およびポリプロピレン系樹脂 (D) からなるもの (A2-3) である。

【0025】

プロピレン重合体成分 (B) とプロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) からなるもの (A2-1) の説明

プロピレン重合体成分 (B) とプロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) からなるもの (A2-1) に用いられるプロピレン重合体成分 (B) とは、プロピレンを単独重合して得られるプロピレン単独重合体、または、プロピレンと炭素原子数 $4 \sim 12$ の α -オレフィンを共重合して得られるプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体である。炭素原子数 $4 \sim 12$ の α -オレフィンおよびプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体として、具体的には、前述のものが挙げられる。

【0026】

(A2-1) に用いられるプロピレン重合体成分 (B) の極限粘度 $[\eta]_p^B$ は、ポリプロピレン系樹脂組成物のメルトフローレート (MFR) や流動性の観点から、 1.5 dl/g 以下が好ましく、さらに好ましくは $0.7 \sim 1.5 \text{ dl/g}$ である。

【0027】

(A2-1) に用いられるプロピレン重合体成分 (B) の ^{13}C -NMR を用いて測定され、計算されるアイソタクチックペンタッド分率としては、剛性、耐熱性等の観点から、好ましくは 0.95 以上であり、さらに好ましくは 0.97 以上である。

【0028】

プロピレン重合体成分 (B) とプロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) からなるもの (A2-1) に用いられるプロピレン-エチレンランダム共重

合体成分 (C) とは、プロピレンとエチレンを共重合して得られるプロピレン-エチレンランダム共重合体である。

【0029】

(A2-1) に用いられるプロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) に含有されるエチレンの含量 $[(C2')_{EP}]$ は、耐衝撃性の観点から、20～70重量%が好ましく、より好ましくは25～65重量%である。

【0030】

(A2-1) に用いられるプロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) の極限粘度 $[\eta]_{EP}^C$ は、成形品にブツが多発することを防止するという観点から、8 dl/g以下が好ましく、より好ましくは6 dl/g以下、さらに好ましくは1.5～4 dl/gである。

【0031】

上記のブツとは、ポリプロピレン系樹脂組成物においてプロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) の分散性が悪いために生じる、主にプロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) からなる塊状物であり、その大きさは100～数百 μm 程度のものである。ブツが多く存在する材料を使用して射出成形等で成形品にした場合、その成形品表面の外観を損なうだけでなく耐衝撃性能等の機械物性にも悪影響を及ぼすことがある。

【0032】

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物におけるプロピレン重合体成分 (B) とプロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) からなるもの (A2-1) の配合割合は、90～99.5重量% (即ち、プロピレン系重合体成分 (A1) は0.5～10重量%) であり、(A2-1) に用いられるプロピレン重合体成分 (B) の配合割合は、好ましくは50～94.5重量% (即ち、プロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) の配合割合は、5～40重量%) であり、さらに好ましくはプロピレン重合体成分 (B) の配合割合が、60～94.5重量% (即ち、プロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) の配合割合が、5～30重量%) である。

【0033】

プロピレン-エチレンブロック共重合体 (i) 又は前記プロピレン-エチレンブロック共重合体 (i) とプロピレン重合体 (i i) との混合物 (i i i) から選ばれたポリプロピレン系樹脂 (D) (A 2-2) の説明

【 0 0 3 4 】

ポリプロピレン系樹脂 (D) (A 2-2) に用いられるプロピレン-エチレンブロック共重合体 (i) とは、プロピレン重合体部分 (これを共重合体 (i) の第 1 セグメントという。) とプロピレン-エチレンランダム共重合体部分 (これを共重合体 (i) の第 2 セグメントという。) とからなるプロピレン-エチレンブロック共重合体である。

【 0 0 3 5 】

ポリプロピレン系樹脂 (D) (A 2-2) に用いられるプロピレン重合体 (i i) とは、プロピレンを単独重合して得られるプロピレン単独重合体、または、プロピレンと炭素原子数 4 ~ 1 2 の α -オレフィンを共重合して得られるプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体である。炭素原子数 4 ~ 1 2 の α -オレフィンおよびプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体として、具体的には、前述のものが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

ポリプロピレン系樹脂 (D) (A 2-2) が、プロピレン-エチレンブロック共重合体 (i) とプロピレン重合体 (i i) との混合物 (i i i) である場合、ポリプロピレン系樹脂 (D) のプロピレン重合体成分 (B) とは、プロピレン-エチレンブロック共重合体 (i) の第 1 セグメントであるプロピレン重合体部分とプロピレン重合体 (i i) の両方を指し、ポリプロピレン系樹脂 (D) のプロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) とは、プロピレン-エチレンブロック共重合体 (i) の第 2 セグメントであるプロピレン-エチレンランダム共重合体部分を指す。

【 0 0 3 7 】

ポリプロピレン系樹脂 (D) (A 2-2) に用いられるプロピレン-エチレンブロック共重合体 (i) とプロピレン重合体 (i i) としては、必要に応じて、2 種類以上のプロピレン-エチレンブロック共重合体、2 種類以上のプロピレン

重合体、または、それらの混合物を用いても良い。

【0038】

ポリプロピレン系樹脂 (D) (A2-2) を構成するプロピレン重合体成分 (B) の極限粘度 $[\eta]_p^B$ は、ポリプロピレン系樹脂組成物のメルトフローレート (MFR) や流動性の観点から、1.5 dl/g 以下が好ましく、さらに好ましくは 0.7~1.5 dl/g である。

【0039】

ポリプロピレン系樹脂 (D) (A2-2) を構成するプロピレン重合体成分 (B) の ^{13}C -NMR を用いて測定され、計算されるアイソタクチックペンタッド分率としては、剛性、耐熱性等の観点から、好ましくは 0.95 以上であり、さらに好ましくは 0.97 以上である。

【0040】

ポリプロピレン系樹脂 (D) (A2-2) を構成するプロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) の極限粘度 $[\eta]_{EP}^C$ は、成形品にブツが多発することを防止するという観点から、8 dl/g 以下が好ましい。より好ましくは 6 dl/g 以下であり、さらに好ましくは 1.5~4 dl/g である。

【0041】

上記のブツとは、ポリプロピレン系樹脂 (D) (A2-2) を構成するプロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) の分散性が悪いために生じる、主にプロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) からなる塊状物であり、その大きさは 100~数百 μm 程度のものである。ブツが多く存在する材料を使用して射出成形等で成形品にした場合、その成形品表面の外観を損なうだけでなく耐衝撃性能等の機械物性にも悪影響を及ぼすことがある。

【0042】

ポリプロピレン系樹脂 (D) (A2-2) を構成するプロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) に含有されるエチレンの含量 $[(C2')]_{EP}$ は、耐衝撃性の観点から、20~70 重量% が好ましい。より好ましくは 25~65 重量% である。

【0043】

ポリプロピレン系樹脂 (D) (A 2-2) を構成するプロピレン重合体成分 (B) とプロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) の割合は、成形品の耐衝撃性、剛性、耐熱性等の観点から、好ましくは、プロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) の割合が 5 ~ 4 0 重量% (即ち、プロピレン重合体成分 (B) の割合が 9 5 ~ 6 0 重量%) であり、さらに好ましくは、プロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) の割合が 5 ~ 3 0 重量% (即ち、プロピレン重合体成分 (B) の割合が 9 5 ~ 7 0 重量%) である。(但し、プロピレン重合体成分 (B) とプロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) の合計を 1 0 0 重量%とする。)

【 0 0 4 4 】

プロピレン重合体成分 (B) およびポリプロピレン系樹脂 (D) からなるもの (A 2-3) の説明

プロピレン重合体成分 (B) およびポリプロピレン系樹脂 (D) からなるもの (A 2-3) に用いられるプロピレン重合体成分 (B) およびポリプロピレン系樹脂 (D) としては、前述の (A 2-1) または (A 2-2) に用いられるものが挙げられる。

【 0 0 4 5 】

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物にプロピレン重合体成分 (B) およびポリプロピレン系樹脂 (D) からなるもの (A 2-3) を用いる場合の配合割合は、好ましくは、プロピレン系重合体成分 (A 1) が 0. 5 2 ~ 9. 8 重量%であり、プロピレン重合体成分 (B) が 0. 7 8 ~ 4. 2 重量%であり、ポリプロピレン系樹脂 (D) が 9 8. 7 ~ 8 6 重量%である。

【 0 0 4 6 】

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物のメルトフローレート (MFR) は、大型成形の容易性、成形性、フローマーク、または、耐衝撃性の観点から、好ましくは 5 ~ 1 5 0 g / 1 0 分であり、より好ましくは 1 0 ~ 1 2 0 g / 1 0 分である。

【 0 0 4 7 】

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物の GPC で測定した分子量分布 Q 値 (M

w/Mn) は、引張り伸びの観点から、好ましくは 10 未満であり、より好ましくは 3～8 であり、さらに好ましくは 3～7 である。

【0048】

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物のダイスウェル (D. S.) は、成形体表面に発生するフローマークの観点から、好ましくは 1.6 以上である。

【0049】

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、プロピレン系重合体成分 (A1) を有するプロピレン系重合体を得る方法、好ましくは前述のプロピレン系重合体成分 (A1)、プロピレン重合体成分 (B)、およびプロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) を有するプロピレン系重合体としてポリプロピレン系樹脂組成物を得る方法 (I)、プロピレン系重合体成分 (A1)、プロピレン重合体成分 (B)、およびプロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) を部分的に有するプロピレン系重合体を溶融ブレンドしてポリプロピレン系樹脂組成物を得る方法 (II) 等が挙げられる。また、プロピレン-エチレンブロック共重合体 (i) 及び混合物 (i i) に用いられるプロピレン重合体 (i i) の製造方法としても、特に限定されるものではないが、好ましくは、上記方法 (I) が挙げられる。これらの代表的な例を以下に示す。

【0050】

プロピレン系重合体成分 (A1)、プロピレン重合体成分 (B)、およびプロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) を有するプロピレン系重合体としてポリプロピレン系樹脂組成物を得る方法 (I) の説明

上記方法 (I) としては、特に制限されるものではなく、公知の重合触媒を用いて、公知の重合方法によりプロピレン系重合体を得る方法が挙げられる。

公知の重合触媒としては、例えば、(a) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する固体触媒成分、(b) 有機アルミニウム化合物、および (c) 電子供与体成分から形成される触媒系が挙げられる。

【0051】

(1) 触媒系

(a) 固体触媒成分

(a-1) チタン化合物

固体触媒成分 (a) の合成に用いられるチタン化合物としては、例えば、一般式 $Ti(OR^1)_aX_{4-a}$ (R^1 は炭素数が 1~20 の炭化水素基を、X はハロゲン原子を、 a は $0 \leq a \leq 4$ の数を表す。) で表されるチタン化合物が挙げられる。具体的には、四塩化チタン等のテトラハロゲン化チタン化合物、エトキシチタントリクロライド、ブトキシチタントリクロライド等のトリハロゲン化アルコキシチタン化合物、ジエトキシチタンジクロライド、ジブトキシチタンジクロライド等のジハロゲン化ジアルコキシチタン化合物、トリエトキシチタンクロライド、トリブトキシチタンクロライド等のモノハロゲン化トリアルコキシチタン化合物、テトラエトキシチタン、テトラブトキシチタン等のテトラアルコキシチタン化合物を挙げることができる。これらチタン化合物は、単独で用いても良いし、二種類以上を組み合わせ用いても良い。

【0052】

(a-2) Si-O結合を有する有機ケイ素化合物

固体触媒成分 (a) の合成に用いられる有機ケイ素化合物としては、例えば、一般式 $R^2_nSi(OR^3)_{4-n}$ (R^2 は炭素数 1~20 の炭化水素基または水素原子を表し、 R^3 は炭素数 1~20 の炭化水素基を表す。また、 n は $0 \leq n < 4$ の数を表す。) で表されるケイ素化合物が挙げられる。具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、*t*-ブチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン等のアルキルトリアルコキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジ-*t*-ブチルジメトキシシラン、ブチルメチルジメトキシシラン、ブチルエチルジメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジイソブチルジエトキシ

シラン、ジ-*t*-ブチルジエトキシシラン、ブチルメチルジエトキシシラン、ブチルエチルジエトキシシラン、*t*-ブチルメチルジエトキシシラン等のジアルキルジアルコキシシラン等が挙げられる。

【0053】

(a-3) エステル化合物

固体触媒成分 (a) の合成に用いられるエステル化合物としては、例えば、モノおよび多価のカルボン酸エステルが用いられ、それらの例として脂肪族カルボン酸エステル、脂環式カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステルが挙げられる。具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸エチル、吉草酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸エチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジイソブチル等が挙げられる。好ましくはメタクリル酸エステル等の不飽和脂肪族カルボン酸エステルおよびマレイン酸エステル等のフタル酸エステルであり、さらに好ましくはフタル酸ジエステルである。

【0054】

(a-4) 有機マグネシウム化合物

固体触媒成分 (a) の合成に用いられるマグネシウム化合物としては、例えば、マグネシウム-炭素結合やマグネシウム-水素結合を持ち還元能を有するマグネシウム化合物、あるいは、還元能を有さないマグネシウム化合物等が挙げられる。還元能を有するマグネシウム化合物の具体例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム等のジアルキルマグネシウム化合物、ブチルマグネシウムクロライド等のアルキルマグネシウムハライド化合物、ブチルエトキシマグネシウム等のアルキルアルコキシマグネシウム化合物、ブチルマグネシウムハイドライド等のアルキルマグネシウムハイドライド等が挙げられる。これらの還元能を有するマグネシウム化合物は、有機アルミニウム化合物との錯化合物の形態で用いてもよい。

【0055】

一方、還元能を有さないマグネシウム化合物の具体例としては、マグネシウムジクロライド等のジハロゲン化マグネシウム化合物、メトキシマグネシウムクロライド、エトキシマグネシウムクロライド、ブトキシマグネシウムクロライド等のアルコキシマグネシウムハライド化合物、ジエトキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム等のジアルコキシマグネシウム化合物、ラウリル酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム等のマグネシウムのカルボン酸塩等が挙げられる。これらの還元能を有さないマグネシウム化合物は、予め或いは固体触媒成分（a）の調製時に、還元能を有するマグネシウム化合物から公知の方法で合成したものであってもよい。

【0056】

（a-5）エーテル化合物

固体触媒成分（a）の合成に用いられるエーテル化合物としては、例えば、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジアミルエーテル、ジイソアミルエーテル、メチルブチルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルイソブチルエーテル等のジアルキルエーテルが挙げられる。好ましくはジブチルエーテルと、ジイソアミルエーテルである。

【0057】

（a-6）有機酸ハライド化合物

固体触媒成分（a）の合成に用いられる有機酸ハライド化合物としては、モノおよび多価のカルボン酸ハライド等が挙げられ、例えば、脂肪族カルボン酸ハライド、脂環式カルボン酸ハライド、芳香族カルボン酸ハライド等が挙げられる。具体例としては、アセチルクロライド、プロピオン酸クロライド、酪酸クロライド、吉草酸クロライド、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド、塩化ベンゾイル、トルイル酸クロライド、アニス酸クロライド、コハク酸クロライド、マロン酸クロライド、マレイン酸クロライド、イタコン酸クロライド、フタル酸クロライド等を挙げることができる。好ましくは塩化ベンゾイル、トルイル酸クロライド、フタル酸クロライド等の芳香族カルボン酸クロライドであり、さらに好ましくはフタル酸クロライドである。

【 0 0 5 8 】

固体触媒成分の合成

固体触媒成分（a）を製造する方法としては、例えば、下記の方法が挙げられる。

（1）液状のマグネシウム化合物、あるいはマグネシウム化合物および電子供与体からなる錯化合物を析出化剤と反応させたのち、チタン化合物、あるいはチタン化合物および電子供与体で処理する方法。

（2）固体のマグネシウム化合物、あるいは固体のマグネシウム化合物および電子供与体からなる錯化合物をチタン化合物、あるいはチタン化合物および電子供与体で処理する方法。

（3）液状のマグネシウム化合物と、液状チタン化合物とを、電子供与体の存在下で反応させて固体状のチタン複合体を析出させる方法。

（4）（1）、（2）あるいは（3）で得られた反応生成物をチタン化合物、あるいは電子供与体およびチタン化合物でさらに処理する方法。

（5）Si-O結合を有する有機ケイ素化合物の共存下アルコキシチタン化合物をグリニャール試薬等の有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物を、エステル化合物、エーテル化合物およびTiCl₄で処理する方法。

（6）有機ケイ素化合物または有機ケイ素化合物およびエステル化合物の存在下、チタン化合物を有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物を、エーテル化合物と四塩化チタンの混合物、次いで有機酸ハライド化合物の順で加えて処理したのち、該処理固体をエーテル化合物と四塩化チタンの混合物もしくはエーテル化合物と四塩化チタンとエステル化合物の混合物で処理する方法。

（7）金属酸化物、ジヒドロカルビルマグネシウムおよびハロゲン含有アルコールとの接触反応物をハロゲン化剤で処理した後あるいは処理せずに電子供与体およびチタン化合物と接触する方法。

（8）有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物をハロゲン化剤で処理した後あるいは処理せずに電子供与体およびチタン化合物と接触する方法。

（9）（1）～（8）で得られる化合物を、ハロゲン、ハロゲン化合物または芳

香族炭化水素のいずれかで処理する方法。

これらの固体触媒の合成方法のうち、好ましくは(1)～(6)の方法であり、さらに好ましくは(6)の方法である。これらの合成反応は通常、全て窒素、アルゴン等の不活性気体雰囲気下で行われる。

【0059】

チタン化合物、有機ケイ素化合物およびエステル化合物は、適当な溶媒に溶解もしくは希釈して使用するのが好ましい。かかる溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環式炭化水素、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物等が挙げられる。

【0060】

有機マグネシウム化合物を用いる還元反応の温度は、通常 $-50\sim 70^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-30\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $-25\sim 35^{\circ}\text{C}$ である。還元反応温度が高すぎると触媒活性が低下することがある。有機マグネシウム化合物の滴下時間は、特に制限はないが、通常30分～12時間程度である。また、還元反応終了後、さらに $20\sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度で後反応を行っても良い。

【0061】

また還元反応の際に、無機酸化物、有機ポリマー等の多孔質物質を共存させ、固体生成物を多孔質物質に含浸させることも可能である。かかる多孔質物質としては、細孔半径 $20\sim 200\text{ nm}$ における細孔容積が 0.3 ml/g 以上であり、平均粒径が $5\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ であるものが好ましい。

【0062】

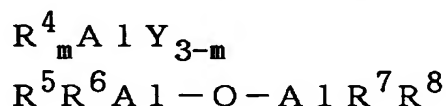
多孔質無機酸化物としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 ZrO_2 又はこれらの複合酸化物等が挙げられる。また、多孔質ポリマーとしては、ポリスチレン、スチレンージビニルベンゼン共重合体等のポリスチレン系多孔質ポリマー、ポリアクリル酸エチル、アクリル酸メチルージビニルベンゼン共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルージビニルベンゼン共重合体等のポリアクリル酸エステル系多孔質ポリマー、ポリエチレン、エチレンーアクリル

酸メチル共重合体、ポリプロピレン等のポリオレフィン系多孔質ポリマーが挙げられる。これらの多孔質物質のうち、好ましくは SiO_2 、 Al_2O_3 、スチレンージビニルベンゼン共重合体である。

【0063】

(b) 有機アルミニウム化合物

本発明のプロピレンーエチレンブロック共重合体(i)及び混合物(iii)に用いられるプロピレン重合体(ii)の製造に用いられる触媒系の有機アルミニウム化合物(b)は、少なくとも分子内に一個のAl-炭素結合を有するものであり、代表的なものを一般式で下記に示す。



($\text{R}^4 \sim \text{R}^8$ は炭素数が1～8個の炭化水素基を、Yはハロゲン原子、水素またはアルコキシ基を表す。 $\text{R}^4 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ同一であっても異なってもよい。また、mは $2 \leq m \leq 3$ で表される数である。)有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムハライド、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロライドの混合物のようなトリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物、テトラエチルジアルモキサン、テトラブチルジアルモキサン等のアルキルアルモキサン等が挙げられる。

【0064】

これらの有機アルミニウム化合物のうち、好ましくはトリアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物、アルキルアルモキサンであり、さらに好ましくはトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロライドの混合物、またはテトラエチルジアルモキサンが好ましい。

【0065】

(c) 電子供与体成分

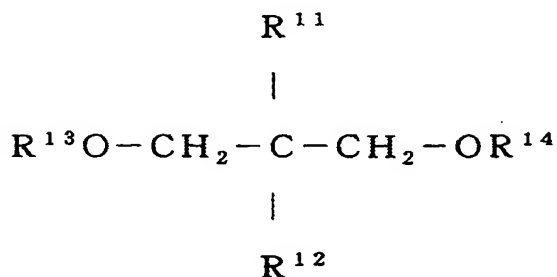
本発明のプロピレン-エチレンブロック共重合体 (i) 及び混合物 (i i i) に用いられるプロピレン重合体 (i i) の製造に用いられる触媒系の電子供与体成分 (c) としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸または無機酸のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類等の含酸素電子供与体、アンモニア類、アミン類、ニトリル類、イソシアネート類等の含窒素電子供与体等の一般的に使用されるものを挙げることができる。これらの電子供与体のうち好ましくは無機酸のエステル類およびエーテル類である。

【0066】

無機酸のエステル類として好ましくは、一般式 $R^9_n Si (OR^{10})_{4-n}$ (式中、 R^9 は炭素数 1~20 の炭化水素基または水素原子、 R^{10} は炭素数 1~20 の炭化水素基であり、 R^9 、 R^{10} は、それぞれ同一分子内に異なった置換基を有していても良く、 n は $0 \leq n < 4$ である) で表されるケイ素化合物である。具体例としては、テトラブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、tert-ブチル-n-プロピルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン等を挙げることができる。

【0067】

さらに、エーテル類として好ましくは、ジアルキルエーテル、一般式



(式中、 $R^{11} \sim R^{14}$ は炭素数 1~20 の線状または分岐状のアルキル基、脂環式

炭化水素基、アリール基、またはアラルキル基であり、 R^{11} または R^{12} は水素原子であってもよい。)で表されるジエーテル化合物が挙げられる。具体例としては、ジブチルエーテル、ジアミルエーテル、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン等を挙げることができる。

【0068】

これらの電子供与体成分のうち一般式 $R^{15}R^{16}Si(OR^{17})_2$ で表される有機ケイ素化合物が特に好ましく用いられる。ここで式中、 R^{15} はSiに隣接する炭素原子が2級もしくは3級である炭素数3~20の炭化水素基であり、具体的には、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基等の分岐鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、シクロペンテニル基等のシクロアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基等が挙げられる。また式中、 R^{16} は炭素数1~20の炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等の直鎖状アルキル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、等の分岐鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、シクロペンテニル基等のシクロアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基等が挙げられる。さらに式中、 R^{17} は炭素数1~20の炭化水素基であり、好ましくは炭素数1~5の炭化水素基である。このような電子供与体成分として用いられる有機ケイ素化合物の具体例としては、tert-ブチル-n-プロピルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン等を挙げることができる。

【0069】

(2) 重合方法

本発明のプロピレン系重合体の重合方法としては、バルク重合、溶液重合、スラリー重合または気相重合が挙げられる。バルク重合とは、重合温度において液状のオレフィンを媒体として重合を行う方法であり、溶液重合もしくはスラリー重合とは、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オク

タン等の不活性炭化水素溶媒中で重合を行う方法であり、また、気相重合とは、気体状態の単量体を媒体として、その媒体中で気体状態の単量体を重合する方法である。これらの重合方法は、バッチ式、連続式のいずれでも可能であり、また、これらの重合方法を任意に組合せもよい。より具体的な製造方法例としては、前述の固体触媒成分（a）、有機アルミニウム化合物（b）及び電子供与体成分（c）からなる触媒系の存在下に少なくとも3槽からなる重合槽を直列に配置し、成分（A）の重合後生成物を次の重合槽に移し、ついでその重合槽で成分（B）を、ついで次の重合槽で成分（C）を連続的に重合する重合法などがあげられる。工業的かつ経済的な観点から、好ましくは連続式の気相重合法である。

【0070】

有機アルミニウム化合物（b）の使用量は、固体触媒成分（a）に含まれるチタン原子1モル当たり1～1000モルであり、好ましくは5～600モルである。

【0071】

また、電子供与体成分（c）の使用量は、固体触媒成分（a）に含まれるチタン原子1モル当たり0.1～2000モル、好ましくは0.3～1000モル、さらに好ましくは0.5～800モルであり、有機アルミニウム化合物（b）に含まれるアルミニウム原子1モル当たり0.001～5モル、好ましくは0.005～3モル、さらに好ましくは0.01～1モルである。

【0072】

重合温度は、 $-30 \sim 300^{\circ}\text{C}$ で実施することができるが、好ましくは $20 \sim 180^{\circ}\text{C}$ である。重合圧力は、特に制限は無いが、工業的かつ経済的な観点から、一般に、常圧～10MPaであり、好ましくは0.2～5MPaである。

【0073】

分子量調整剤としては、水素が好ましい。水素の供給量は本発明のポリプロピレン系樹脂組成物の用途によって適宜、決めることができる。

【0074】

各触媒成分を重合槽に供給する方法としては、チッソ、アルゴン等の不活性ガス中で水分の無い状態で供給する以外は、特に制限すべき条件はない。また、固

体触媒成分 (a)、有機アルミニウム化合物 (b) および電子供与体成分 (c) は、個別に供給しても良いし、いずれか二者、または、全てを予め接触させて供給しても良い。

【 0 0 7 5 】

本発明のプロピレン系重合体の製造において重合 (本重合) の実施前に、以下に述べる予備重合を行っても良い。

予備重合の方法としては、公知の方法が挙げられ、例えば、固体触媒成分 (a) および有機アルミニウム化合物 (b) の存在下、少量のプロピレンを供給して溶媒を用いてスラリー状態で実施する方法が挙げられる。予備重合に用いられる溶媒としては、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンのような不活性炭化水素及び液状のプロピレンが挙げられ、これらを2種類以上混合して用いても良い。

【 0 0 7 6 】

予備重合における有機アルミニウム化合物 (b) の使用量は、固体触媒成分 (a) に含まれるチタン原子1モル当たり0.5~700モルであり、好ましくは0.8~500モルであり、さらに好ましくは1~200モルである。

【 0 0 7 7 】

予備重合されるプロピレンの量は、固体触媒成分1g当たり0.01~100gであり、好ましくは0.05~500gであり、さらに好ましくは0.1~200gである。

【 0 0 7 8 】

予備重合におけるスラリー濃度は、溶媒1L当たりに含まれる固体触媒成分 (a) の重量にして、好ましくは1~500g/Lであり、さらに好ましくは3~300g/Lである。予備重合温度として、好ましくは-20~100℃であり、さらに好ましくは0~80℃である。また、予備重合中の気相部におけるプロピレンの分圧は、好ましくは0.001~2.0MPaであり、さらに好ましくは0.01~1.0MPaであるが、予備重合の圧力、温度において液状であるプロピレンについては、この限りではない。さらに、予備重合時間は、特に制限

はないが、通常、2分から15時間が好適である。

【0079】

予備重合における固体触媒成分(a)、有機アルミニウム化合物(b)及びプロピレンの供給方法としては、固体触媒成分(a)と有機アルミニウム化合物(b)を接触させた後、プロピレンを供給する方法、または、固体触媒成分(a)とプロピレンを接触させた後、有機アルミニウム化合物(b)を供給する方法等が挙げられる。また、プロピレンの供給方法としては、重合槽内が所定の圧力になるように保持しながら順次プロピレンを供給する方法、または、所定のプロピレン量の全てを最初に供給する方法等が挙げられる。また、得られる予備重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加しても良い。

【0080】

さらに、予備重合において、必要に応じて電子供与体成分(c)を共存させても良い。その使用量は、固体触媒成分(a)に含まれるチタン原子1モル当たり0.01~400モルであり、好ましくは0.02~200モルであり、さらに好ましくは0.03~100モルであり、有機アルミニウム化合物(b)に含まれるアルミニウム原子1モル当たり0.003~5モルであり、好ましくは0.005~3モルであり、さらに好ましくは0.01~2モルである。

【0081】

予備重合に用いる電子供与体成分の供給方法は、特に制限はなく、固体触媒成分(a)及び有機アルミニウム化合物(b)と別個に供給しても良いし、予め接触させて供給しても良い。また、予備重合で使用されるプロピレンは、本重合で用いられるプロピレンと同一であっても良く、異なっても良い。

【0082】

プロピレン重合体成分(B)、およびプロピレン-エチレンランダム共重合体成分(C)を部分的に有するプロピレン系重合体を熔融ブレンドしてポリプロピレン系樹脂組成物を得る方法(II)の説明

上記方法(II)としては、特に制限されるものではないが、好ましくは、ポリプロピレン系樹脂(D)98.7~86重量%と、プロピレン系重合体成分(A1)40~70重量%およびプロピレン重合体成分(B)60~30重量%か

らなるプロピレン系重合体組成物 (E) 1.3~14 重量%を混合する方法が挙げられる。ポリプロピレン系樹脂 (D) とプロピレン系重合体組成物 (E) の配合割合として、より好ましくは、ポリプロピレン系樹脂 (D) が 98~88 重量%であり、プロピレン系重合体組成物 (E) が 2~12 重量%である。

【0083】

プロピレン系重合体組成物 (E) に用いられるプロピレン系重合体成分 (A1) およびプロピレン重合体成分 (B) としては、前述のものが挙げられる。

【0084】

プロピレン系重合体組成物 (E) に用いられるプロピレン系重合体成分 (A1) およびプロピレン重合体成分 (B) の配合割合は、プロピレン系重合体成分 (A1) の分散性の観点から、好ましくはプロピレン系重合体成分 (A1) が 40~70 重量% (即ち、プロピレン重合体成分 (B) が 60~30 重量%) であり、より好ましくはプロピレン系重合体成分 (A1) が 45~65 重量% (即ち、プロピレン重合体成分 (B) が 55~35 重量%) である。

【0085】

プロピレン系重合体組成物 (E) の製造方法としては、特に制限されるものではないが、好ましくは、前述のプロピレン系重合体成分 (A1)、プロピレン重合体成分 (B)、およびプロピレン-エチレンランダム共重合体成分 (C) を有するプロピレン系重合体としてポリプロピレン系樹脂組成物を得る方法 (I) で示した触媒系及び重合方法と同様のものを用いる製造方法が挙げられる。

【0086】

より具体的には、例えば、前述の固体触媒成分 (a)、有機アルミニウム化合物 (b) 及び電子供与体成分 (c) からなる触媒系の存在下に少なくとも2槽からなる重合槽を直列に配置し、プロピレン系重合体成分 (A1) を重合した後、生成物を次の重合槽に移し、その重合槽でプロピレン重合体成分 (B) を連続的に重合する方法等が挙げられる。

【0087】

ポリプロピレン系樹脂 (D) とプロピレン系重合体組成物 (E) を混合する方法としては、例えば、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、熱ロール

等の混練機を用いる方法等が挙げられる。より具体的には、以下に示す方法等が挙げられる。

(1) ポリプロピレン系樹脂 (D) とプロピレン系重合体組成物 (E) のそれぞれの重合パウダーを上記混練機を用いて混練する方法。

(2) ポリプロピレン系樹脂 (D) の重合パウダーとプロピレン系重合体組成物 (E) の重合パウダーをそれぞれ個別に一軸または二軸押出機を用いて混練してペレットを製造し、その後、ポリプロピレン系樹脂 (D) のペレットとプロピレン系重合体 (E) のペレットを一軸または二軸押出機を用いて混練する方法。

(3) 一軸または二軸押出機を用いて予めペレット化されたプロピレン系重合体組成物 (E) を、ポリプロピレン系樹脂 (D) の重合パウダーをペレット化する工程において混練機に定量フィーダーを用いて添加し混練する方法。

好ましくは、予め一軸または二軸押出機を用いて混練されたプロピレン系重合体組成物 (E) のペレットを用いる、上記 (2) または (3) の方法である。

【0088】

また、必要に応じて、一軸または二軸押出機のダイスにスクリーンバックを装着してもよい。装着するスクリーンバックとしては、好ましくは金属繊維焼結フィルターであり、例えば「機械設計 (1981年3月号第25巻第3号第109～113頁)」に記載されているものである。

混練温度は、通常、170～250℃であり、好ましくは190～240℃である。

【0089】

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物として、より好ましくは、プロピレン系重合体成分 (A1) とプロピレン系重合体成分 (A2) からなるポリプロピレン系樹脂組成物 35～88重量%、プロピレン単独重合体 (F) 0～20重量%、エラストマー (G) 10～35重量%、無機充填剤 (H) 2～30重量%からなるポリプロピレン系樹脂組成物である。

【0090】

本発明で用いられるプロピレン単独重合体 (F) とは、プロピレンを単独重合して得られるプロピレン単独重合体である。

【0091】

本発明で用いられるエラストマー（G）とは、特に制限されるものではないが、好ましくは、ゴム成分を含有するエラストマーであり、例えば、ビニル芳香族化合物含有ゴム、エチレン-プロピレンランダム共重合体ゴム、エチレン- α -オレフィンランダム共重合体ゴム、または、これらの混合物からなるエラストマー等が挙げられる。

【0092】

エラストマー（G）に用いられるビニル芳香族化合物含有ゴムとしては、例えば、ビニル芳香族化合物重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックからなるブロック共重合体等が挙げられ、その共役ジエン部分の二重結合の水素添加率として、好ましくは80%以上であり、より好ましくは85%以上である。

【0093】

上記のビニル芳香族化合物含有ゴムのGPC（ゲルパーミューションクロマトグラフィー）法による分子量分布（Q値）として、好ましくは2.5以下であり、より好ましくは2.3以下である。

【0094】

上記のビニル芳香族化合物含有ゴムに含有されるビニル芳香族化合物の平均含有量として、好ましくは10～20重量%であり、より好ましくは12～19重量%である。

【0095】

上記のビニル芳香族化合物含有ゴムのメルトフローレート（MFR、JIS-K-6758、230℃）として、好ましくは1～15g/10分であり、より好ましくは2～13g/10分である。

【0096】

上記のビニル芳香族化合物含有ゴムとしては、例えば、スチレン-エチレン-ブテン-スチレン系ゴム（SEBS）、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン系ゴム（SEPS）、スチレン-ブタジエン系ゴム（SBR）、スチレン-ブタジエン-スチレン系ゴム（SBS）、スチレン-イソプレン-スチレン系ゴム（SIS）等のブロック共重合体又はこれらのゴム成分を水添したブロック共

重合体等が挙げられる。さらに、エチレン-プロピレン-非共役ジエン系ゴム (EPDM) にスチレン等のビニル芳香族化合物を反応させたゴムも挙げられる。また、2種類以上のビニル芳香族化合物含有ゴムを併用しても良い。

【0097】

上記のビニル芳香族化合物含有ゴムの製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、オレフィン系共重合体ゴムもしくは共役ジエンゴムに対し、ビニル芳香族化合物を重合、反応等により結合させる方法等が挙げられる。

【0098】

エラストマー (G) に用いられるエチレン-プロピレンランダム共重合体ゴムとは、エチレンとプロピレンのランダム共重合体ゴムのことであり、エチレン-プロピレンランダム共重合体ゴムのGPC (ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー) 法による分子量分布 (Q値) として、好ましくは2.7以下であり、より好ましくは2.5以下である。

【0099】

上記のエチレン-プロピレンランダム共重合体ゴムに含有されるプロピレンの含有量として、好ましくは20~30重量%であり、より好ましくは22~28重量%である。

【0100】

上記のエチレン-プロピレンランダム共重合体ゴムのメルトフローレート (MFR、JIS-K-6758、190℃) として、好ましくは1~15g/10分であり、より好ましくは2~13g/10分である。

【0101】

エラストマー (G) に用いられるエチレン- α -オレフィンランダム共重合体ゴムとしては、特に制限されるものではなく、エチレンと α -オレフィンからなるランダム共重合体ゴムであればよい。 α -オレフィンとしては炭素原子数4~12の α -オレフィンであり、例えば、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、デセン等が挙げられ、好ましくは、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1である。

【0102】

エチレン- α -オレフィンランダム共重合体ゴムとしては、例えば、エチレン-ブテン-1ランダム共重合体ゴム、エチレン-ヘキセン-1ランダム共重合体ゴム、エチレン-オクテン-1ランダム共重合体ゴム等が挙げられ、好ましくは、エチレン-オクテン-1ランダム共重合体ゴムまたはエチレン-ブテン-1ランダム共重合体ゴムである。また、2種類以上のエチレン- α -オレフィンランダム共重合体ゴムの併用しても良い。

【0103】

エラストマー (G) に用いられるエチレン-オクテン-1ランダム共重合体ゴムとは、エチレンとオクテン-1のランダム共重合体ゴムであり、エチレン-オクテン-1ランダム共重合体ゴムのGPC (ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー) 法による分子量分布 (Q値) が2.5以下であるものが好ましく、さらに好ましくは2.3以下のものである。

【0104】

上記のエチレン-オクテン-1ランダム共重合体ゴムに含有されるオクテン-1の含有量として、好ましくは15~45重量%であり、より好ましくは18~42重量%である。

【0105】

上記のエチレン-オクテン-1ランダム共重合体ゴムのメルトフローレート (MFR、JIS-K-6758、190℃) として、好ましくは1~15 g/10分であり、より好ましくは2~13 g/10分である。

【0106】

エラストマー (G) に用いられるエチレン-ブテン-1ランダム共重合体ゴムとは、エチレンとブテン-1のランダム共重合体ゴムであり、エチレン-ブテン-1ランダム共重合体ゴムのGPC法によるQ値として、好ましくは2.7以下であり、より好ましくは2.5以下である。

【0107】

上記のエチレン-ブテン-1ランダム共重合体ゴムに含有されるブテン-1の含有量として、好ましくは15~35重量%であり、より好ましくは17~33重量%である。

【0108】

上記のエチレン-ブテン-1ランダム共重合体ゴムのメルトフローレート (MFR、JIS-K-6758、190℃) として、好ましくは1~15g/10分であり、より好ましくは2~13g/10分である。

【0109】

上記のエチレン-プロピレンランダム共重合体ゴムおよびエチレン- α -オレフィンランダム共重合体ゴムの製造方法は、特に限定されるものではなく、公知の触媒を用いて、公知の重合方法により、エチレンとプロピレン、または、エチレンと各種の α -オレフィンを共重合させることによって製造することができる。公知の触媒としては、例えば、バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物からなる触媒系、チーグラ-ナッタ触媒系又はメタロセン触媒系等が挙げられ、公知の重合方法としては、溶液重合法、スラリー重合法、高圧イオン重合法又は気相重合法等が挙げられる。

【0110】

本発明で用いられる無機充填剤 (H) とは、特に限定されるものではなく、通常、剛性を向上させるために用いられるものであり、例えば、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、マイカ、結晶性ケイ酸カルシウム、タルク、硫酸マグネシウム繊維等が挙げられ、好ましくはタルクまたは硫酸マグネシウム繊維である。これらの無機充填剤は、2種以上を併用しても良い。

【0111】

無機充填剤 (H) に用いられるタルクとして、特に限定されるものではないが、好ましくは含水ケイ酸マグネシウムを粉砕したものである。含水ケイ酸マグネシウムの分子の結晶構造はパイロフィライト型三層構造であり、タルクはこの構造が積み重なったものである。タルクとして特に好ましくは、含水ケイ酸マグネシウムの分子の結晶を単位層程度にまで微粉砕した平板状のものである。

【0112】

上記のタルクの平均粒子径として、好ましくは3 μ m以下である。ここでタルクの平均粒子径とは遠心沈降式粒度分布測定装置を用いて水、アルコール等の分散媒中に懸濁させて測定した篩下法の積分分布曲線から求めた50%相当粒子径

D₅₀のことを意味する。

【 0 1 1 3 】

上記のタルクは無処理のまま使用しても良く、または、プロピレン系重合体成分 (A 1) とプロピレン系重合体成分 (A 2) からなるポリプロピレン系樹脂組成物との界面接着性および分散性を向上させるために、公知の各種シランカップリング剤、チタンカップリング剤、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸塩類あるいは他の界面活性剤で表面を処理して使用しても良い。

【 0 1 1 4 】

無機充填剤 (H) に用いられる硫酸マグネシウム繊維は、特に制限されるものではないが、硫酸マグネシウム繊維の平均繊維長として、好ましくは 5 ~ 5 0 μ m であり、さらに好ましくは 1 0 ~ 3 0 μ m である。また、硫酸マグネシウム繊維の平均繊維径として、好ましくは 0 . 3 ~ 2 μ m であり、さらに好ましくは 0 . 5 ~ 1 μ m である。

【 0 1 1 5 】

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物には、その目的、効果を損なわない範囲で、各種添加剤を加えてもよい。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、顔料、帯電防止剤、銅害防止剤、難燃剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、造核剤、気泡防止剤、架橋剤等が挙げられる。耐熱性、耐候性、耐酸化安定性を向上させるためには、酸化防止剤または紫外線吸収剤を添加することが好ましい。

【 0 1 1 6 】

これらの添加剤、上記のエラストマー (G) および上記の無機充填剤 (H) は、予め熔融混練されたポリプロピレン系樹脂組成物のペレットと配合してもよく、ポリプロピレン系樹脂組成物をペレット化する段階で配合してもよい。

【 0 1 1 7 】

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、公知の射出成形方法により射出成形体に成形することができる。射出成形体の用途として、特に好ましくは自動車用射出成形体であり、例えば、ドアトリム、ピラー、インストルメンタルパネル

、バンパー等が挙げられる。

【0118】

【実施例】

以下、実施例および比較例によって本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例及び比較例で用いた重合体及び組成物の物性は、以下に示した方法に従って測定した。

【0119】

(1) 極限粘度 (単位: dl/g)

ウベローデ型粘度計を用いて濃度 0.1、0.2 および 0.5 g/dl の 3 点について還元粘度を測定した。極限粘度は、「高分子溶液、高分子実験学 11」(1982 年共立出版株式会社刊) 第 491 頁に記載の計算方法すなわち、還元粘度を濃度に対しプロットし、濃度をゼロに外挿する外挿法によって求めた。テトラリンを溶媒として用いて、温度 135℃ で測定した。

【0120】

(1-1) プロピレン-エチレンブロック共重合体 (i) の極限粘度

(1-1 a) プロピレン単独重合体部分 (共重合体 (i) の第 1 セグメント) の極限粘度: $[\eta]_p$

プロピレン-エチレンブロック共重合体 (i) の第 1 セグメントであるプロピレン単独重合体部分の極限粘度 $[\eta]_p$ は、その製造時に、第 1 工程であるプロピレン単独重合体の重合後に重合槽内よりプロピレン単独重合体を取り出し、取り出されたプロピレン単独重合体の $[\eta]_p$ を測定して求めた。

【0121】

(1-1 b) プロピレン-エチレンランダム共重合体部分 (共重合体 (i) の第 2 セグメント) の極限粘度: $[\eta]_{EP}$

プロピレン-エチレンブロック共重合体 (i) の第 2 セグメントであるプロピレン-エチレンランダム共重合体部分の極限粘度: $[\eta]_{EP}$ は、プロピレン単独重合体部分の極限粘度: $[\eta]_p$ とプロピレン-エチレンブロック共重合体全体の極限粘度: $[\eta]_T$ をそれぞれ測定し、プロピレン-エチレンランダム共重合

体部分のプロピレン-エチレンブロック共重合体全体に対する重量比率：Xを用いて次式から計算により求めた。（プロピレン-エチレンブロック共重合体全体に対する重量比率：Xは、下記（2）の測定方法により求めた。）

$$[\eta]_{EP} = [\eta]_T / X - (1/X - 1) [\eta]_p$$

$[\eta]_p$ ：プロピレン単独重合体部分の極限粘度（dl/g）

$[\eta]_T$ ：プロピレン-エチレンブロック共重合体全体の極限粘度（dl/g）

【0122】

（1-2）プロピレン単独重合体の極限粘度： $[\eta]_p$

混合物（iii）に用いたプロピレン単独重合体の極限粘度 $[\eta]_p$ は、プロピレン単独重合体を用いて、上記（1）の方法に従って測定した。

【0123】

（1-3）プロピレン系重合体成分（A1）の極限粘度： $[\eta]_1$ 、 $[\eta]_2$

1段階の重合で得たものは上記（1）の方法に従って測定した（ $[\eta]_1$ ）。

2段階の重合で得たものは、1段階重合工程後に重合曹より抜き出したサンプルと2段階重合工程後の最終サンプルをそれぞれ上記（1）の方法で測定した（ $[\eta]_1$ 、 $[\eta]_T$ ）。2段階目の工程で重合された成分の極限粘度 $[\eta]_2$ は下記式から計算して求めた。

$$[\eta]_2 = ([\eta]_T - [\eta]_1 \times X_1) / X_2$$

$[\eta]_T$ ：2段階重合工程後の最終サンプルの極限粘度（dl/g）

$[\eta]_1$ ：1段階重合工程後に重合曹より抜き出したサンプルの極限粘度（dl/g）

X_1 ：1段階目の工程で重合された成分の重量比

X_2 ：2段階目の工程で重合された成分の重量比

尚、 X_1 、 X_2 は重合時の物質収支から求めた。

【0124】

（2）プロピレン-エチレンランダム共重合体部分のプロピレン-エチレンブロック共重合体全体に対する重量比率：X及びプロピレン-エチレンブロック共重合体中のプロピレン-エチレンランダム共重合体部分のエチレン含量： $(C_2')_{EP}$ は、下記の条件で測定した ^{13}C -NMRスペクトルから、Kakugoらの報告(M

acromolecules 1982,15,1150-1152)に基づいて求めた。

10 mm Φ の試験管中で約 200 mg のプロピレン-エチレンブロック共重合体を 3 ml のオルソジクロロベンゼンに均一に溶解させて試料を調整し、その試料の¹³C-NMRスペクトルを下記の条件下で測定した。

測定温度：135℃

パルス繰り返し時間：10秒

パルス幅：45°

積算回数：2500回

【0125】

(3) アイソタクチック・ペンタッド分率

アイソタクチック・ペンタッド分率とは、A.ZambelliらによってMacromolecules, 6, 925 (1973)に発表されている方法、すなわち¹³C-NMRを使用して測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック連鎖、換言すればプロピレンモノマー単位が5個連続してメソ結合した連鎖の中心にあるプロピレンモノマー単位の分率である。ただし、NMR吸収ピークの帰属に関しては、その後発刊されたMacromolecules, 8, 687 (1975)に基づいて行った。

【0126】

具体的には¹³C-NMRスペクトルのメチル炭素領域の全吸収ピーク中のmmmmピークの面積分率としてアイソタクチック・ペンタッド分率を測定した。この方法により英国 NATIONAL PHYSICAL LABORATORYのNPL標準物質 CRM No.M19-14 Polypropylene PP/MWD/2のアイソタクチック・ペンタッド分率を測定したところ、0.944であった。

【0127】

(4) プロピレン系重合体成分(A1)のコモノマー含量(単位：重量%)

高分子ハンドブック(1995年、紀伊国屋書店発行)の第616頁以降に記載されている方法により、赤外分光法で測定し求めた。

【0128】

(5) 分子量分布(Q値、Mw/Mn)

G. P. C. (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)により、下記条件で

測定した。

機種：150CV型（ミリポアウォーターズ社製）

カラム：Shodex M/S 80

測定温度：145℃

溶媒：オルトジクロロベンゼン

サンプル濃度：5mg/8mL

検量線は標準ポリスチレンを用いて作成した。この条件で測定された標準ポリスチレン（NBS706：Mw/Mn=2.0）のMw/Mnは1.9～2.0であった。

【0129】

（6）融解温度ピーク（ T_m 、単位：℃）

示差走査型熱量計（パーキンエルマー社製DSC-7）を用い、ポリマーを20℃で5分間熱処理後、降温速度300℃/分で150℃まで冷却して150℃において1分間保温し、さらに降温速度5℃/分で50℃まで冷却して50℃において1分間保温し、さらに50℃から180℃まで昇温速度5℃/分で加熱した際の融解ピーク温度を T_m として求めた。

【0130】

（7）メルトフローレート（MFR、単位：g/10分）

JIS-K-6758に規定された方法に従って、測定した。特に断りのない限り、測定温度は230℃で、荷重は2.16kgで測定した。

【0131】

（8）ダイスウェル（D.S.）

（株）東洋精機製作所製キャピログラフ1Bを使用して、下記条件で測定した。

測定温度：220℃

L/D：40

せん断速度： $2.432 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$

【0132】

（9）ブツ数-1（単位：個/10cm²）

Tダイ押し出し機を用いて、下記条件で加工したフィルムを画像解析装置を用いて、下記の方法に従って定量解析した。

フィルム加工条件

田辺プラスチック機械株式会社製 押し出し機V-20とフィルム引き取り装置で50mm幅、厚さ50ミクロンのフィルムを作成した。

定量解析方法

EPSON社製 スキャナーGT-9600でフィルムの画像(900dpi、8bit)をコンピューターに取り込み、その画像を旭エンジニアリング社製画像解析ソフト A像君 で2値化した。ブツは周辺より明るい部分として認識された。ブツの形状は不定形であるので、ブツと同じ面積となる円の直径をブツの大きさであるとして、フィルム10cm²当たり、直径が200μm以上であるブツの数を求めた。

【0133】

(10) ブツ数-2 (単位: 個/43cm²)

上記(9)に記載と同様な方法でフィルムを作成し以下方法で解析した。

定量解析方法

EPSON社製 スキャナーGT-9600でフィルムの画像(200dpi、8bit)をコンピューターに取り込み、その画像を旭エンジニアリング社製画像解析ソフト A像君 で2値化した。ブツは周辺より明るい部分として認識された。ブツの形状は不定形であるので、ブツと同じ面積となる円の直径をブツの大きさであるとして、フィルム43cm²当たり、直径が200μm以上であるブツの数を求めた。

【0134】

(11) 引っ張り試験(UE、単位: %)

ASTM D638に規定された方法による。射出成形により成形された厚みが3.2mmである試験片を用いて測定した。引っ張り速度は10mm/分、50mm/分または70mm/分であり、破断伸び(UE)を評価した。

【0135】

(12) 曲げ弾性率(FM、単位: kg/cm²)

JIS-K-7203に規定された方法に従って、測定した。射出成形により成形された厚みが6.4mmであり、スパン長さが100mmである試験片を用いて、荷重速度は2.0mm/分または2.5mm/分で、測定温度は23℃で測定した。

【0136】

(13) アイゾット衝撃強度 (Izod、単位: $\text{kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2$)

JIS-K-7110に規定された方法に従って、測定した。射出成形により成形された厚みが6.4mmであり、成形の後にノッチ加工されたノッチ付きの試験片を用いて、測定温度は23℃または-30℃で測定した。

【0137】

(14) 加熱変形温度 (HDT、単位: °C)

JIS-K-7207に規定された方法に従って、測定した。ファイバーストレスは18.6 kg / cm^2 または4.6 kg / cm^2 で測定した。

【0138】

(15) ロックウェル硬度 (HR)

JIS-K-7202に規定された方法に従って、測定した。射出成形により成形された厚みが3.0mmである試験片を用いて測定した。測定値はRスケールで表示した。

【0139】

(16) フローマーク外観

射出成形により成形された100mm×400mm×厚み3.0mmの試験片を用いて目視により外観を観察し、良好と不良の判定をした。

【0140】

(17) 成形品ブツ外観

射出成形により成形された100mm×400mm×厚み3.0mmの試験片を用いて目視により外観を観察した。

【0141】

(射出成形体の製造)

(射出成形体の製造-1)

上記(11)～(15)の物性評価用の射出成形体である試験片は、次の方法に従って作成した。

(1a) 実施例1～16および比較例1～13に用いた試験片

住友重機械製NEOMAT350/120型射出成形機を用い成形温度220℃、金型冷却温度50℃、射出時間15sec、冷却時間30secで射出成形を行い、射出成形体である試験片を得た。

(1b) 実施例17、18および比較例14、15に用いた試験片

東芝機械製IS150E-V型射出成形機を用い成形温度220℃、金型冷却温度50℃、射出時間15sec、冷却時間30secで射出成形を行い、射出成形体である試験片を得た。

【0142】

(射出成形体の製造-2)

上記(16)および(17)の外観評価用の射出成形体である試験片は、次の方法に従って作成した。

住友重機械製NEOMAT515/150型射出成形機を用い成形温度220℃、金型冷却温度50℃、射出時間15sec、冷却時間30secで射出成形を行い、射出成形体である試験片を得た。

【0143】

実施例および比較例で用いた重合体の重合に用いた3種類の触媒(固体触媒成分(I)、(I-I)および(I I I)の合成方法を以下に示した。

(1) 固体触媒成分(I)

攪拌機付きの200LSUS製反応容器を窒素で置換した後、ヘキサン80L、テトラブトキシチタン6.55モル、フタル酸ジイソブチル2.8モル、およびテトラエトキシシラン98.9モルを投入し均一溶液とした。次に濃度2.1モル/Lのブチルマグネシウムクロリドのジイソブチルエーテル溶液51Lを、反応容器内の温度を5℃に保ちながら5時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後5℃で1時間、室温でさらに1時間攪拌した後、室温で固液分離し、トルエン70Lで3回洗浄を繰り返した。次いで、スラリー濃度が0.2Kg/Lになるようにトルエン量を調整した後、105℃で1時間攪拌した。その後、95℃まで

冷却し、フタル酸ジイソブチル 47.6 モル加え、95℃で30分間反応を行った。反応後固液分離し、トルエンで2回洗浄を行った。次いで、スラリー濃度が0.4 Kg/Lになるようにトルエン量を調節後、フタル酸ジイソブチル 3.1 モル、*n*-ジブチルエーテル 8.9 モル及び四塩化チタン 274 モルを加え、105℃で3時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン 90 L で2回洗浄を行った。スラリー濃度が0.4 Kg/Lになるようにトルエン量を調節後、*n*-ジブチルエーテル 8.9 モル及び四塩化チタン 137 モルを加え、105℃で1時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離し同温度でトルエン 90 L で3回洗浄を行った後、さらにヘキサン 70 L で3回洗浄した後減圧乾燥して固体触媒成分 11.4 Kg を得た。固体触媒成分はチタン原子 1.83 重量%、フタル酸エステル 8.4 重量%、エトキシ基 0.30 重量%、ブトキシ基 0.20 重量%を含有していた。この固体触媒成分を、以下固体触媒成分 (I) と呼ぶ。

【0144】

(2) 固体触媒成分 (II)

攪拌機付きの200 L SUS製反応容器を窒素で置換した後、ヘキサン 80 L、テトラブトキシチタン 6.55 モル、フタル酸ジイソブチル 2.8 モル、およびテトラエトキシシラン 98.9 モルを投入し均一溶液とした。次に濃度 2.1 モル/L のブチルマグネシウムクロリドのジイソブチルエーテル溶液 51 L を、反応容器内の温度を5℃に保ちながら5時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後室温でさらに1時間攪拌した後、室温で固液分離し、トルエン 70 L で3回洗浄を繰り返した。次いで、スラリー濃度が0.6 Kg/Lになるようにトルエンを抽出した後、*n*-ジブチルエーテル 8.9 モルと四塩化チタン 274 モルの混合液を加えた後、更にフタル酸クロライドを 20.8 モル加え 110℃で3時間反応を行った。反応終了後、95℃でトルエンで2回洗浄を行った。次いで、スラリー濃度を0.6 Kg/Lに調整した後、フタル酸ジイソブチル 3.13 モル、*n*-ジブチルエーテル 8.9 モルおよび四塩化チタン 137 モルを加え、105℃で1時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離した後、95℃でトルエン 90 L で2回洗浄を行った。次いで、スラリー濃度を0.6 Kg/Lに調整

した後、*n*-ジブチルエーテル 8.9 モルおよび四塩化チタン 137 モルを加え、95℃で1時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離し同温度でトルエン 90 L で3回洗浄を行った。次いで、スラリー濃度を 0.6 Kg/L に調整した後、*n*-ジブチルエーテル 8.9 モルおよび四塩化チタン 137 モルを加え、95℃で1時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離し同温度でトルエン 90 L で3回洗浄を行った後、さらにヘキサン 90 L で3回洗浄した後減圧乾燥して固体触媒成分 11.0 Kg を得た。固体触媒成分はチタン原紙 1.89 重量%、マグネシウム原子 20 重量%、フタル酸エステル 8.6 重量%、エトキシ基 0.05 重量%、ブトキシ基 0.21 重量%を含有し、微粉のない良好な粒子性状を有していた。この固体触媒成分を、以下固体触媒成分 (I I) と呼ぶ。

【0145】

(3) 固体触媒成分 (I I I)

攪拌機付きの 200 L SUS 製反応容器を窒素で置換した後、ヘキサン 80 L、テトラブトキシチタン 6.55 モル、およびテトラエトキシシラン 98.9 モルを投入し均一溶液とした。次に濃度 2.1 モル/L のブチルマグネシウムクロリドのジイソブチルエーテル溶液 50 L を、反応容器内の温度を 20℃に保ちながら4時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後 20℃でさらに1時間攪拌した後、室温で固液分離し、トルエン 70 L で3回洗浄を繰り返した。次いで、スラリー濃度が 0.4 Kg/L になるようにトルエンを抽出した後、*n*-ジブチルエーテル 8.9 モルと四塩化チタン 274 モルの混合液を加えた後、更にフタル酸クロライドを 20.8 モル加え 110℃で3時間反応を行った。反応終了後、95℃でトルエンで3回洗浄を行った。次いで、スラリー濃度を 0.4 Kg/L に調整した後、フタル酸ジイソブチル 3.13 モル、*n*-ジブチルエーテル 8.9 モルおよび四塩化チタン 109 モルを加え、105℃で1時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離した後、95℃でトルエン 90 L で2回洗浄を行った。次いで、スラリー濃度を 0.4 Kg/L に調整した後、*n*-ジブチルエーテル 8.9 モルおよび四塩化チタン 109 モルを加え、95℃で1時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離し同温度でトルエン 90 L で2回洗浄を行った。次いで、スラリー濃度を 0.4 Kg/L に調整した後、*n*-ジブチルエーテル

8. 9モルおよび四塩化チタン109モルを加え、95℃で1時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離し同温度でトルエン90Lで3回洗浄を行った後、さらにヘキサン90Lで3回洗浄した後減圧乾燥して固体触媒成分12.8Kgを得た。固体触媒成分はチタン原紙2.1重量%、マグネシウム原子18重量%、塩素原子60重量%、フタル酸エステル7.15重量%、エトキシ基0.05重量%、ブトキシ基0.26重量%を含有し、微粉のない良好な粒子性状を有していた。この固体触媒成分を、以下固体触媒成分(III)と呼ぶ。

【0146】

(重合体の重合)

(1) プロピレン単独重合体(HPP)の重合

(1-1) HPP-1の重合

(1-1a) 予備重合

SUS製3L攪拌機付きオートクレーブにおいて、充分に脱水、脱気したヘキサンにトリエチルアルミニウム(以下TEAと略す)25mmol/L、電子供与体成分としてシクロヘキシルエチルジメトキシシラン(以下CHEDMSと略す)をCHEDMS/TEA=0.1(mol/mol)および固体触媒成分(I)を15g/Lを添加し、15℃以下の温度を保持しながらプロピレンを固体触媒当たり2.5g/gに達するまで連続的に供給し予備重合を実施した。得られた予備重合体スラリーは120LSUS製攪拌機付きの希釈槽へ移送し充分に精製された液状ブタンを加えて希釈し10℃以下の温度で保存した。

【0147】

(1-1b) 本重合

内容積1m³の攪拌機付き流動床反応器において、重合温度80℃、重合圧力1.8MPa、気相部の水素濃度を7vol%を保持するようにプロピレンと水素を供給し、TEAを62mmol/h、CHEDMSを6.2mmol/hおよび(1)で作成した予備重合体スラリーを固体触媒成分として1.2g/hを連続的に供給して連続の気相重合を行い、20Kg/hの重合体を得た。得られたポリマーの極限粘度 $[\eta]_p$ は0.90dl/g、アイソタクチック・ペンタッド分率は0.97であった。

【0148】

(1-2) HPP-2~6の重合

本重合における気相部の水素濃度と固体触媒成分の供給量を、表1に示した重合体を得られるように調整した以外はHPP-1と同様の方法で実施した。得られた重合体の分析結果を表1に示した。

【0149】

(2) プロピレン-エチレンブロック共重合体 (BCPP) の重合

(2-1) BCPP-1の重合

(2-1a) 予備重合

HPP-1と同様の方法で行った。

(2-1b) 本重合

内容積 1 m^3 の攪拌機付き流動床気相反応器を2槽直列に配置し、第1槽目においてプロピレン重合体部分を重合後、生成ポリマーを失活することなく第2槽目に移送し、第2槽目においてプロピレン-エチレン共重合体部分を連続的に気相重合する方法で実施した。前段第1槽目において、重合温度 80°C 、重合圧力 1.8 MPa 、気相部の水素濃度 $7.4\text{ vol}\%$ を保持するようにプロピレンおよび水素を供給した条件下、TEAを 33 mmol/h 、CHEDMSを 3.3 mmol/h および(1)で作成した予備重合体スラリーを固体触媒成分として 0.8 g/h 供給し連続重合を行い、 18.7 Kg/h のポリマーが得られ、ポリマーの極限粘度 $[\eta]_p$ は 0.90 dl/g であった。排出された生成ポリマーは失活することなく後段第2槽目に連続的に供給した。後段第2層目は重合温度 65°C 、重合圧力 1.4 MPa 、気相部の水素濃度 $4.1\text{ vol}\%$ 、エチレン濃度 $17.2\text{ vol}\%$ を保持するようにプロピレン、エチレンおよび水素を連続的に供給した条件下に、 22 mmol/h の *n*-プロピルメチルジメトキシシランを供給しながら連続重合を継続し、 22.5 Kg/h のポリマーが得られた。得られたポリマーの極限粘度 $[\eta]_T$ は 1.07 dl/g であり、後段部での重合体含量 (EP含量) は $17\text{ 重量}\%$ であったので、後段部 (EP部) で生成したポリマーの極限粘度 $[\eta]_{EP}$ は 1.9 dl/g であった。又、分析の結果EP部でのエチレン含量は $40\text{ 重量}\%$ であった。

【0150】

(2-2) BCPP-2およびBCPP-3の重合

本重合における気相部の水素濃度、エチレン濃度および固体触媒成分の供給量を、表2に示した重合体得られるように調整した以外はBCPP-1と同様の方法で実施した。得られた重合体の分析結果を表2に示した。

【0151】

表1に示した $[\eta]_p$ 、および、表2に示した $[\eta]_p$ 、 $[\eta]_{EP}$ 、EP中のエチレン含量及びEP含量は、それぞれ、上述の重合により得られたプロピレン単独重合体(HPP-1~HPP-6)およびプロピレン-エチレンブロック共重合体(BCPP-1~BCPP-3)のパウダーの分析値であり、MFRは、 Φ 40mm単軸押し出し機(220℃、スクリーンパック:100メッシュ)を用いてパウダー100重量部に、安定剤としてステアリン酸カルシウム(日本油脂製)0.05重量部、3,9-ビス[2-{3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン(スミライザーGA80、住友化学製)0.05重量部、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイト(ウルトラノックスU626、GESペシャリティーケミカルズ製)0.05重量部を添加し造粒したペレットのMFRである。

【0152】

(3) プロピレン系重合体成分(A1)(HMS)の重合

(3-1) HMS-1の重合

減圧乾燥後、窒素で置換した内容積3リットルの攪拌機付きステンレス製オートクレープ内に、前記固体触媒成分(II)5.1mgとTEA8.8mmol及び電子供与体成分としてジターシャリーブチルジメトキシシラン88.1 μ molを、ガラスチャージャー内のヘプタン溶液中で接触させたのち投入した。さらに水素50mmHg、プロピレン780gを前記オートクレープに仕込んで80℃まで昇温し重合を開始した。80℃昇温直後からエチレン分圧が0.1Kg/m²Gとなるようエチレンガスを連続的にフィードして60分重合を行った。

60分後オートクレーブ内のガスをパージし、生成した重合体を60℃で5時間減圧乾燥し、198.3gの重合パウダーを得た。得られたポリマーの極限粘度は7.6 (dl/g)、エチレン含量は2.7重量%であった。融解温度ピーク T_m は148.1℃であった。得られたHMS-1の分析結果を表3に示した。

【0153】

(3-2) HMS-2の重合

固体触媒成分 (I I) の量を5.0mg、水素添加量110mmHg、重合中のエチレン分圧が0.2Kg/m²Gに変更した以外はHMS-1と同様に重合を行った。得られたポリマー量は410.5g、極限粘度は5.8 (dl/g)、エチレン含量は4.5重量%であった。融解温度ピーク T_m は137.5℃であった。得られたHMS-2の分析結果を表3に示した。

【0154】

(3-3) HMS-3の重合

(3-3 a) 予備重合

SUS製3L攪拌機付きオートクレーブにおいて、十分に脱水、脱気したヘキサンにトリエチルアルミニウム (以下TEAと略す) 25mmol/L、電子供与体成分として t -ブチル- n -プロピルジメトキシシラン (以下 t BuPrDMSと略す) を t BuPrDMS/TEA=0.1 (mol/mol) および固体触媒成分 (I I I) を15g/Lを添加し、15℃以下の温度を保持しながらプロピレンを固体触媒当たり1g/gに達するまで連続的に供給し予備重合を実施した。得られた予備重合体スラリーは120LSUS製攪拌機付きの希釈槽へ移送し十分に精製された液状ブタンを加えて希釈し10℃以下の温度で保存した。

(3-3 b) 本重合

300LSUS製攪拌機付き重合槽において、重合温度60℃、スラリー量95Lを維持するように液化プロピレンを35Kg/h供給し、更に気相部の1-ブテン濃度を15.6vol%を保持するように液状1-ブテンを供給し、TEAを31mmol/h、 t BuPrDMSを4.7mmol/hおよび上記 (3-a) で作成した予備重合体スラリーを固体触媒成分として1.3g/h供給

しながらプロピレン-1-ブテンの連続共重合を行い、4.6 Kg/hの重合体を得た。得られたポリマーの極限粘度 $[\eta]$ は7.0 dl/g、1-ブテン含量は13.6重量%であり、融解ピーク温度は152.5℃であった。得られたHMS-3の分析結果を表3に示した。

【0155】

(3-4) HMS-4の重合

(3-4 a) 予備重合

HMS-3と同様の方法で実施した。

(3-4 b) 本重合

300LSUS製攪拌機付き重合槽において、重合温度60℃、スラリー量95Lを維持ように液化プロピレンを45 Kg/h供給し、更に気相部の1-ブテン濃度を5.5 vol%を保持するように液状1-ブテンを供給し、TEAを31 mmol/h、tBunPrDMSを4.7 mmol/hおよび上記(3-4 a)で作成した予備重合体スラリーを固体触媒成分として1.5 g/h供給しながらプロピレン-1-ブテンの連続共重合を行い、4.0 Kg/hの重合体を得た。得られたポリマーの極限粘度 $[\eta]$ は5.1 dl/g、1-ブテン含量は5.1重量%であり、融解ピーク温度は154.0℃であった。得られたHMS-4の分析結果を表3に示した。

【0156】

(3-5) HMS-5の重合

(3-5 a) 予備重合

HMS-3と同様の方法で実施した。

(3-5 b) 本重合

300LSUS製攪拌機付き重合槽において、重合温度60℃、スラリー量95Lを維持ように液化プロピレンを50 Kg/h供給し、TEAを31 mmol/h、tBunPrDMSを4.5 mmol/hおよび上記(3-5 a)で作成した予備重合体スラリーを固体触媒成分として1.3 g/h供給しながらプロピレンの連続重合を行い、2.6 Kg/hの重合体を得た。得られたポリマーの極限粘度 $[\eta]$ は7.9 dl/gであり、融解ピーク温度は164.8℃であった。

。得られたHMS-5の分析結果を表3に示した。

【0157】

(3-6) HMS-6の重合

(3-6a) 予備重合

固体触媒成分を固体触媒成分(II)とし、電子供与体化合物をtBunPrDMSとした以外は、HPP-1と同様の方法で実施した。

(3-6b) 本重合

内容積1m³のSUS製の攪拌機付き気相流動床反応器において、重合温度65℃、重合圧力1.8MPa、気相部の水素濃度0.1vol%および気相部エチレン濃度7.3vol%を保持するようにプロピレン、水素およびエチレンを供給し、TEAを60mmol/h、tBunPrDMSを6mmol/hおよび上記(3-6a)で作成した予備重合体スラリーを固体触媒成分として0.9g/hを連続的に供給し、プロピレン-エチレンの連続気相重合を行い、22.5Kg/hの重合体を得た。得られたポリマーの極限粘度[η]は5.3dl/gであり、エチレン含量は9.6重量%、融解温度ピークは115.6℃であった。得られたHMS-6の分析結果を表3に示した。

【0158】

(3-7) HMS-7の重合

(3-7a) 予備重合

固体触媒成分を固体触媒成分(I)とした以外はHMS-3と同様の方法で実施した。

(3-7b) 本重合

300LSUS製攪拌機付き重合槽において、重合温度60℃、スラリー量95Lを維持するように液化プロピレンを35Kg/h供給し、更に気相部のエチレン濃度を2.9vol%を保持するようにエチレン供給し、TEAを51mmol/h、tBunPrDMSを5mmol/hおよび上記(3-7a)で作成した予備重合体スラリーを固体触媒成分として1.0g/h供給し、実質的に水素の不存在下でプロピレン-エチレンの連続共重合を行い、6.5Kg/hの重合体を得た。得られた重合体は失活することなく第2槽目に連続的に移送した。

第2槽目は内容積1 m³のSUS製攪拌機付き流動床気相反応器において、重合温度70℃、重合圧力0.8 MPaおよび気相部のエチレン濃度を1.8 vol %を保持するように、プロピレンとエチレンを供給し、水素の実質的に不存在下で第1槽目より移送された固体触媒成分含有重合体で連続気相重合を継続し、16.3 Kg/hの重合体を得た。得られたポリマーの極限粘度 $[\eta]$ は8.4 dl/gであり、エチレン含量は3.4重量%、融解温度ピークは144.8℃であった。得られたHMS-7の分析結果を表3に示した。

【0159】

(3-8) HMS-8の重合

(3-8a) 予備重合

固体触媒成分を固体触媒成分(I)とした以外はHMS-3と同様の方法で実施した。

(3-8b) 本重合

300 L SUS製攪拌機付き重合槽において、重合温度60℃、スラリー量95 Lを維持するように液化プロピレンを35 Kg/h供給し、更に気相部の1-ブテン濃度を10.1 vol %を保持するように液状1-ブテン供給し、TEAを53 mmol/h、tBunPrDMSを4.7 mmol/hおよび上記(3-8a)で作成した予備重合体スラリーを固体触媒成分として1.7 g/h供給し、実質的に水素の不存在下でプロピレン-1-ブテンの連続共重合を行い、4.4 Kg/hの重合体を得た。得られた重合体の極限粘度 $[\eta]$ は8.4 dl/gであり、1-ブテン含量は7.4重量%、融解温度ピークは149.8℃であった。得られたHMS-8の分析結果を表3に示した。

【0160】

(3-9) HMS-9の重合

(3-9a) 予備重合

固体触媒成分を固体触媒成分(I)に変更した以外は、HMS-3と同様の方法で実施した。

(3-9b) 本重合

300 L SUS製攪拌機付き重合槽において、重合温度60℃、スラリー量9

5 Lを維持するように液化プロピレンを35 Kg/h供給し、更に気相部のエチレン濃度を2.8 vol%を保持するようにエチレン供給し、TEAを51 mmol/h、tBu nPr DMSを5 mmol/hおよび上記(3-9a)で作成した予備重合体スラリーを固体触媒成分として1.0 g/h供給し、実質的に水素の不存在下でプロピレン-エチレンの連続共重合を行い、6.1 Kg/hの重合体を得た。得られた重合体は失活することなく第2槽目に連続的に移送した。第2槽目は内容積1 m³のSUS製攪拌機付き流動床気相反応器において、重合温度70℃、重合圧力1.8 MPaおよび気相部のエチレン濃度を1.9 vol%を保持するように、プロピレンとエチレンを連続的に供給し、水素の実質的に不存在下で第1槽目より移送された固体触媒成分含有重合体で連続気相重合を継続し、15.7 Kg/hの重合体を得た。得られたポリマーがプロピレン系重合体成分(A1)に相当し、その極限粘度 $[\eta]$ は8.7 dl/gであり、エチレン含量は3.5重量%、融解温度ピークは144.8℃であり、分析結果を表3に示した。次いで、得られた重合体は失活することなく第3槽目に連続的に移送した。第3槽目は内容積1 m³のSUS製攪拌機付き気相流動床反応器において、重合温度85℃、重合圧力1.4 MPaおよび気相部の水素濃度を11.7 vol%に保持するようにプロピレンおよび水素を連続的に供給し、第2槽目より供給された固体触媒成分を含有する重合体でプロピレンを連続気相重合を継続する事により25.6 Kg/hの重合体を得た。得られた重合体がHMS-9であり、プロピレン系重合体組成物(E)に相当し、その重合体の極限粘度 $[\eta]$ は5.7 dl/gであった。以上の結果から、第1槽目+第2槽目の重合量と第3槽目の重合体比は61:39であり、第3槽目で重合された重合体の極限粘度 $[\eta]$ は0.9 dl/gと求められた。

【0161】

(3-10) HMS-10の重合

本重合における、第1槽目、第2槽目の気相部のエチレン濃度および固体触媒成分の供給量および第3槽目の気相部水素濃度を変更した以外はHMS-9と同様の方法で実施し、プロピレン系重合体組成物(E)に相当するHMS-10を得た。第2槽目までに生成した重合体がプロピレン系重合体(A1)に相当し、

その極限粘度 $[\eta]$ は 8.2 dl/g 、エチレン含量は 2.0 重量%および融解温度ピーク 150.8°C であり、分析結果を表3に示した。第1槽目+第2槽目の重合量と第3槽目の重合量の比は $60:40$ であり、第3槽目で重合された重合体の極限粘度 1.1 dl/g である重合体を得た。

【0162】

(3-11) HMS-11の重合

本重合における、第1槽目、第2槽目に供給したモノマーを1-ブテンに変更し、気相部の1-ブテン濃度および固体触媒成分の供給量を調整した以外はHMS-10と同様の方法で実施し、プロピレン系重合体組成物(E)に相当するHMS-11を得た。第2槽目までに生成した重合体がプロピレン系重合体(A1)に相当し、その極限粘度 $[\eta]$ は 7.6 dl/g 、1-ブテン含量は 6.5 重量%および融解温度ピーク 150.7°C であり、分析結果を表3に示した。第1槽目+第2槽目の重合量と第3槽目の重合量の比は $47:53$ であり、第3槽目で重合された重合体の極限粘度 1.1 dl/g である重合体を得た。

【0163】

(3-12) HMS-12の重合

本重合における、第1槽目、第2槽目の気相部の1-ブテン濃度および固体触媒成分の供給量を調整した以外はHMS-11と同様の方法で実施し、プロピレン系重合体組成物(E)に相当するHMS-12を得た。第2槽目までに生成した重合体がプロピレン系重合体(A1)に相当し、その極限粘度 $[\eta]$ は 7.3 dl/g 、1-ブテン含量は 8.2 重量%および融解温度ピーク 148.0°C であり、分析結果を表3に示した。第1槽目+第2槽目の重合量と第3槽目の重合量の比は $45:55$ であり、第3槽目で重合された重合体の極限粘度 1.1 dl/g である重合体を得た。

【0164】

実施例-1

プロピレン単独重合体パウダー(HPP-5) 20 重量%とプロピレン単独重合体パウダー(HPP-6) 75 重量%及び、プロピレン系重合体パウダー(HMS-1) 5 重量%からなる樹脂組成物 100 重量部に対して、安定剤としてス

テアリン酸カルシウム（日本油脂製）0.05重量部、3,9-ビス〔2-〔3-（3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕-1,1-ジメチルエチル〕-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン（スミライザーGA80、住友化学製）0.05重量部、ビス（2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジフォスファイト（ウルトラノックスU626、GEスペシャリティーケミカルズ製）0.05重量部を添加しドライブレンドした後、Φ40mm単軸押し出し機（220℃、スクリーンパック：日本精線製金属繊維焼結フィルターNF13D）で3回繰り返して造粒し、ポリプロピレン系樹脂組成物を得た。表4に各成分の配合割合と造粒して得られたポリプロピレン系樹脂組成物のMFR、ダイスウェル、ブツ数-1（フィルム10cm²あたりに観察される200μm以上の大きさを有するブツの数）および機械物性の評価結果を示した。

【0165】

実施例-2～4

表4に示した各成分の配合割合で、実施例-1と同様の方法でドライブレンドした後、造粒して得られたポリプロピレン系樹脂組成物のMFR、ダイスウェル、ブツ数-1（フィルム10cm²あたりに観察される200μm以上の大きさを有するブツの数）および機械物性の評価結果を表4に示した。

【0166】

比較例-1～比較例-4

表5に示した各成分の配合割合で、実施例-1と同様の方法でドライブレンドした後、造粒して得られたポリプロピレン系樹脂組成物のMFR、ダイスウェル、ブツ数-1（フィルム10cm²あたりに観察される200μm以上のブツの数）および機械物性の評価結果を表5に示した。

【0167】

実施例-5

プロピレン-エチレンブロック共重合体（i）パウダー（BCPP-1）65重量%とプロピレン単独重合体パウダー（HPP-5）30重量%との混合物（i i i）、及びプロピレン系重合体組成物（MB-1）5重量%からなる樹脂組

成物 100 重量部に対して、安定剤としてステアリン酸カルシウム（日本油脂製）0.05 重量部、3, 9-ビス [2- {3- (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ} -1, 1-ジメチルエチル] -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5. 5] ウンデカン（スミライザーGA80、住友化学製）0.05 重量部、ビス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジフォスファイト（ウルトラノックスU626、GE スペシャルティ-ケミカルズ製）0.05 重量部を添加しドライブレンドした後、Φ40 mm 単軸押し出し機（220℃、スクリーンパック：日本精線製金属繊維焼結フィルターNF13D）で造粒し、ポリプロピレン系樹脂組成物を得た。

【0168】

上記のプロピレン系重合体組成物（MB-1）とは、プロピレン単独重合体パウダー（HPP-5）50 重量%とプロピレンを主体とするプロピレン系重合体パウダー（HMS-7）50 重量%からなる樹脂組成物 100 重量部に対して、安定剤としてステアリン酸カルシウム（日本油脂製）0.05 重量部、3, 9-ビス [2- {3- (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ} -1, 1-ジメチルエチル] -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5. 5] ウンデカン（スミライザーGA80、住友化学製）0.05 重量部、ビス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジフォスファイト（ウルトラノックスU626、GE スペシャルティ-ケミカルズ製）0.05 重量部を添加しドライブレンドした後、Φ40 mm 単軸押し出し機（220℃、スクリーンパック：#100 の金網）で造粒したプロピレン系重合体組成物であり、プロピレン系重合体組成物（E）に相当するものである。表 6 に示した各成分の配合割合で造粒して得られたポリプロピレン系樹脂組成物の MFR、ダイスウェル、ブツ数-1（フィルム 10 cm² あたりに観察される 200 μm 以上の大きさを有するブツの数）の評価結果を表 6 に示した。

【0169】

実施例-6~14

表 6（実施例-6~9）または表 7（実施例-10~14）に示した各成分の配合割合で、実施例-5 と同様の方法でドライブレンドした後、造粒して得られ

たポリプロピレン系樹脂組成物のMFR、ダイスウェル、ブツ数-1（フィルム10cm²あたりに観察される100μm以上及び200μm以上の大きさを有するブツの数）の評価結果を、それぞれ表6（実施例-6～9）または表7（実施例-10～14）に示した。

【0170】

実施例-6～9で用いた（MB-2）、（MB-3）は以下に示した樹脂組成物であり、プロピレン系重合体組成物（E）に相当するものである。

（MB-2）：

プロピレン単独重合体パウダー（HPP-5）50重量%とプロピレン系重合体パウダー（HMS-8）50重量%からなる樹脂組成物。

（MB-3）：

プロピレン単独重合体パウダー（HPP-5）50重量%とプロピレン系重合体パウダー（HMS-3）50重量%からなる樹脂組成物。

また、上記の（MB-2）および（MB-3）は、実施例-5に記載の（MB-1）と同じ安定剤を用いて、同様の造粒方法でペレット化したものである。

【0171】

比較例-5～12

表8（比較例-5～8）または表9（比較例-9～12）に示した各成分の配合割合で、実施例-5と同様の方法でドライブレンドした後、造粒して得られたポリプロピレン系樹脂組成物のMFR、ダイスウェル、ブツ数-1（フィルム10cm²あたりに観察される200μm以上のブツの数）の評価結果を、それぞれ表8（比較例-5～8）または表9（比較例-9～12）に示した。

【0172】

比較例-5～8で用いた（MB-4）は以下に示した樹脂組成物であり、プロピレン系重合体組成物（E）に相当するものである。

（MB-4）：

プロピレン単独重合体パウダー（HPP-5）50重量%とプロピレン系重合体パウダー（HMS-5）50重量%からなる樹脂組成物。

また、上記の（MB-4）は、実施例-5に記載の（MB-1）と同じ安定剤

を用いて、同様の造粒方法でペレット化したものである。

【0173】

実施例－15

実施例－1記載のポリプロピレン系樹脂組成物60重量%、プロピレン単独重合体（F）パウダー（HPP－4）6重量%、エラストマー（G）としてオクテン－1の含有量が24重量%でメルトフローレート（MFR、JIS-K-6758、190℃）が5g/10分であるエチレン－オクテン－1ランダム共重合体（EOR）14重量%、無機充填材（H）として平均粒子径2.5μmのタルク20重量%からなる樹脂組成物100重量部に対して、実施例－5と同じ安定剤を添加しタンブラーで均一に予備混合した後、二軸混練押出機（日本製鋼所社製TEX44SS 30BW－2V型）を用いて、押出量を30～50kg/hrで、スクリー回転数を350rpmで、ベント吸引下で混練押出して、ポリプロピレン系樹脂組成物を製造した。スクリーは三条タイプのローターとニーディングディスクを混練ゾーン2ヶ所、各々第1フィード口、第2フィード口の次のゾーンに配置して構成した。

【0174】

表10に各成分の配合割合と、得られたポリプロピレン系樹脂組成物のMFR、ダイスウェル、フローマーク及びブツ外観、機械的物性の評価結果を示した。

【0175】

実施例－16

実施例－15で用いたポリプロピレン系樹脂組成物を実施例－10に記載のポリプロピレン系樹脂組成物に変更した以外は実施例－15と同様の方法で実施した。

表10に各成分の配合割合と、得られたポリプロピレン系樹脂組成物のMFR、ダイスウェル、フローマーク及びブツ外観、機械的物性の評価結果を示した。

【0176】

比較例－13、14

実施例－15で用いたポリプロピレン系樹脂組成物を、それぞれ比較例－5または比較例－9に記載のポリプロピレン系樹脂組成物に変更した以外は実施例－

1 5 と同様の方法で実施した。

表 1 0 に各成分の配合割合と、得られたポリプロピレン系樹脂組成物の M F R
、ダイスウェル、フローマーク及びブツ外観、機械的物性の評価結果を示した。

【0177】

【表1】

		$[\eta]_P$	MFR
		dl/g	g/10分
プロピレン 単独重合体	HPP-1	0.90	140
	HPP-2	0.84	195
	HPP-3	1.48	11
	HPP-4	1.21	29
	HPP-5	0.92	120
	HPP-6	1.34	17

【0178】

【表2】

		$[\eta]_P$	$[\eta]_{EP}$	EP中の エチレン含量	EP含量	MFR
		dl/g	dl/g	重量%	重量%	g/10分
エチレン- プロピレンブロック 共重合体	BCPP-1	0.90	1.9	40	17	68
	BCPP-2	0.92	2.5	55	13	64
	BCPP-3	0.81	2.1	57	12	128

【0179】

【表 3】

		$[\eta]^{A1}$	T_m^{A1}
		dl/g	°C
フタル系 重合体成分 (A1)	HMS-1	7.6	148.1
	HMS-2	5.8	137.5
	HMS-3	7.0	152.5
	HMS-4	5.1	154.0
	HMS-5	7.9	164.8
	HMS-6	5.3	115.6
	HMS-7	8.4	144.8
	HMS-8	8.4	149.8
	HMS-9	8.7	144.8
	HMS-10	8.2	150.8
	HMS-11	7.6	150.7
	HMS-12	7.3	148.0

【0180】

【表4】

		実施例-1	実施例-2	実施例-3	実施例-4
組成 (重量%)	HPP-5	20	20		
	HPP-6	75	75	95	95
	HMS-1	5			
	HMS-2		5		
	HMS-3			5	
	HMS-4				5
Mw/Mn				4.0	3.7
MFR	g/10分	15	16	11	12
タ*イスウェル		2.14	1.92	2.04	1.79
UE(50mm/分)	%	739	637	725	733
UE(70mm/分)	%	108	572	769	751
FM(2.5mm/分)	kg/cm ²	15200	14600	14700	14500
HDT(4.6kg/cm ²)	℃	118	111	117	120
IZOD23℃	kg·cm/cm	2.1	2.0	2.2	2.0
フ*ツ数-1	個/10cm ²	3	4	0	0

【0181】

【表5】

		比較例-1	比較例-2	比較例-3	比較例-4
組成 (重量%)	HPP-6	95	95	100	
	HPP-7				100
	HMS-5	5			
	HMS-6		5		
Mw/Mn		3.9	3.8	3.3	
MFR g/10分		10	12	17	11
タ・イスウェル		2.12	1.76	1.63	1.57
UE(50mm/分) %		730	631	322	766
UE(70mm/分) %		21	709	38	744
FM(2.5mm/分) kg/cm ²		15000	13700	14800	14500
HDT(4.6kg/cm ²) °C		116	117	110	114
IZOD23°C kg·cm/cm		2.7	2.7	2.1	2.1
フツ数-1 個/10cm ²		0	0	-	-

【0182】

【表6】

			実施例 -5	実施例 -6	実施例 -7	実施例 -8	実施例 -9
組成 (重量%)	(D)	BCPP-1	65	65			
		BCPP-2			55	55	
		BCPP-3			10	10	65
		HPP-5	30	30	30	27	
		HPP-2					27
	(E)	MB-1	5				
		MB-2		5			
		MB-3			5	8	8
MFR g/10分		56	53	55	45	72	
タ・イスウェル		2.13	2.09	2.05	2.22	2.28	
フツ数-1	個/10cm ²	3	1	2	3	4	

【0183】

【表7】

			実施例 -10	実施例 -11	実施例 -12	実施例 -13	実施例 -14
組 成	(D) 重量%	BCPP-1	65	65	65	65	
		BCPP-2					55
		BCPP-3					15
		HPP-5	30	30	30	30	25
		HPP-2					
	(E) 重量%	HMS-9	5				5
		HMS-10		5			
		HMS-11			5		
		HMS-12				5	
	MFR g/10分		50	60	68	58	53
	タ イスウェル		2.15	2.17	2.13	2.11	2.21
	ブ 7数-1 個/10cm ²		5	3	1	1	2

【0184】

【表8】

			比較例 -5	比較例 -6	比較例 -7	比較例 -8
組成 (重量%)	(D)	BCPP-1	65			
		BCPP-2		55	55	
		BCPP-3		10	10	65
		HPP-5	30	30	27	
		HPP-2				27
	(E)	MB-4	5	5	8	8
MFR g/10分			63	57	47	77
タ イ ス ウ ェ ル			2.08	2.06	2.32	2.34
フ ッ 数 -1 個/10cm ²			8	26	15	8

【0185】

【表9】

			比較例 -9	比較例 -10	比較例 -11	比較例 -12
組成 (重量%)	(D)	BCPP-1	65	65		
		BCPP-2			65	
		BCPP-3				65
		HPP-5	7			
		HPP-2	28			35
		HPP-1		35	35	
MFR g/10分			67	85	84	148
タ イ ス ウ ェ ル			1.39	1.40	1.37	1.36
フ ツ 数 - 1 個 / 10cm ²			0	1	1	0

【0186】

【表10】

			実施例 -15	実施例 -16	比較例 -13	比較例 -14
組成 重量%	樹脂 組成物	実施例-5	60			
		実施例-10		60		
		比較例-5			60	
		比較例-9				60
	(F)	HPP-4	6	6	6	6
	(G)	EOR	14	14	14	14
	(H)	タルク	20	20	20	20
MFR g/10分			28.4	28.2	29.8	29.3
ダイスウェル			1.51	1.51	1.50	1.25
フローマーク外観目視			良好	良好	良好	不良
成形品ブツ外観目視			○	○	△	○
ブツ数-2(>200) 個/43cm ²			0	0	4	0
YS kg/cm ²			241	244	245	238
UE (10mm/分) %			375	457	96	498
FM (2.0mm/分) kg/cm ²			22300	22700	22700	22200
IZOD23℃ kg·cm/cm ²			20	19.9	17.3	19.9
IZOD-30℃ kg·cm/cm ²			2.5	2.4	2.4	2.5
HDT (18.6kg/cm ²) °C			75	76	76	76
HR Rスケール			72	72	73	74

成形品ブツ外観目視

○：ブツの存在は確認されなかった。

△：ブツの存在がわずかに確認された。

【0187】

本発明の要件を満足する実施例－１～１６は、成形体にした場合、フローマークの発生が起こりにくく、即ち、ダイスウェルが高く、ブツの発生が少ない等の外観に優れ、かつ剛性と靱性のバランスに優れたものであることが分かる。

【 0 1 8 8 】

これに対して、比較例－１はプロピレン系重合体成分（Ａ１）の融解温度ピーク T_m^{A1} が、本発明の要件を満足しないために引っ張り伸び（UE）が低く、比較例－２はプロピレン系重合体成分（Ａ１）の融解温度ピーク T_m^{A1} が、本発明の要件を満足しないために曲げ弾性率（FM）が低く、比較例－３、４はプロピレン系重合体成分（Ａ１）が含まれないためにダイスウェルが低く、流動性（MFR）と引っ張り伸び（UE）のバランスが十分でない事が分かる。

【 0 1 8 9 】

また、比較例－５～８はプロピレン系重合体成分（Ａ１）の融解温度ピーク T_m^{A1} が、本発明の要件を満足しないためにブツが多く、比較例－９～１２はプロピレン系重合体成分（Ａ１）が含まれないためにダイスウェルが低いことが分かる。

【 0 1 9 0 】

そして、比較例－１３はプロピレン系重合体成分（Ａ１）の融解温度ピーク T_m^{A1} が、本発明の要件を満足しないために引っ張り伸び（UE）が低く、比較例－１４はプロピレン系重合体成分（Ａ１）が含まれないためにダイスウェルが低く、フローマーク外観が不良であることが分かる。

【 0 1 9 1 】

【発明の効果】

以上、詳述したとおり、本発明により、成形体にした場合、フローマークの発生が起こりにくく、即ち、ダイスウェルが高く、ブツの発生が少ない等の外観に優れ、かつ剛性と靱性のバランスに優れたポリプロピレン系樹脂組成、その製造方法およびそれからなる射出成形体を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成形体にした場合、フローマークの発生が起こりにくく、即ち、ダイスウェルが高く、ブツの発生が少ない等の外観に優れ、かつ剛性と靱性のバランスに優れたポリプロピレン系樹脂組成物、その製造方法およびそれからなる射出成形体を提供する。

【解決手段】 極限粘度が特定の範囲であり、示差走査熱量計（DSC）による昇温サーモグラムの融解温度ピークが特定の範囲であり、含有量が一定範囲であるプロピレンを主体とする単量体を重合して得られるプロピレン系重合体成分と極限粘度が特定の範囲であり、含有量が一定範囲であるプロピレンを主体とする単量体を重合して得られるプロピレン系重合体成分からなるポリプロピレン系樹脂組成物、その製造方法およびそれからなる射出成形体。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社